UNIVERSITÉ DE PARIS - FACULTÉ DE PHARMACIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMBINAISONS DU SULFURE D'ALUMINIUM AVEC LES SULFURES METALLIQUES

THÈSE

présentée à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Pharmacie)

par

MADJID OURMITCHI

Pharmacien de la Faculté de TABRIZ (Iran)

Membres du Jury
- L. DOMANGE, Président, Professeur de chimie minérale
- A. MORETTE, Professeur
- P. LARUELLE, Professeur

DACTYLO-SORBONNE
8, Rue Casimir-Delavigne
PARIS-VI°
1960

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538125_0003

UNIVERSITÉ DE PARIS - FACULTÉ DE PHARMACIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMBINAISONS DU SULFURE D'ALUMINIUM AVEC LES SULFURES METALLIQUES

THÈSE

présentée à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Pharmacie)

par

MADJID OURMITCHI

Pharmacien de la Faculté de TABRIZ (Iran)

Membres du Jury
- L. DOMANGE, Président, Professeur de chimie minérale
- A. MOREITE, Professeur
- P. LARUELLE, Professeur

DACTYLO-SORBONNE
8, Rue Casimir-Delavigne
PARIS-VI^{e}
1960

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

M. René FABRE, Doyen, Membre de l'Institut
MM. JANOT, Assesseur, C. CUVIER, Secrétaire Général
M. L. JEANDEL, Secrétaire
M.A. QUILLIOT, Secrétaire

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. DELEPINE, Membre de l'Institut, LAUNOY, FLEURY, MASCRE, PICON, BEDEL.

PROFESSEURS

MM.	FABRE, Membre de l'Institut	Toxicologie (T.)
	JANOT	Pharmacie galénique (T.)
	VALETTE	Pharmacodynamie (T.)
	PARIS	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale (T.)
	GUILLOT	Physique (T.)
	GAUTIER	Chimie organique (T.)
Melle	LAMBIN	Microbiologie (T.)
MM.	RAOUL	Zoologie appliquée (T.)
	COURTOIS	Chimie biologique (T.)
	DOMANGE	Chimie minérale (T.)
	CRETE	Botanique (T.)
	TRUHAUT	Toxicologie et Hygiène industrielle (T.P.)
	MORETTE	Hydrologie (T.)
	CAVIER	Parasitologie (T.P.)
	QUEVAUVILLER	Hygiène (T.)
	MOREAU	Pharmacie chimique (T.)
	GUY	Mathématiques appliquées aux sciences physiques et biologiques (T.P.)
	GERMAN	Technique bactériologique (T.P.)
	PIETTE	Biologie sanguine (T.P.)
	MALANGEAU	Chimie analytique (T.)
	GIRARD	Chimie appliquée à l'expertise
	DILLEMANN	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie (T.)

MAITRES DE CONFERENCES

MM. DEYSSON	Cryptogamie
FLAHAUT	Minéralogie
RENAULT Jean	Chimie organique
LARUELLE	Physique
LE MOAN	Toxicologie
ROSSIGNOL	Pharmacodynamie
LE HIR	Pharmacie galénique
RENAULT Henri	Pharmacie chimique
DESVIGNES	Microbiologie
PERCHERON	Biochimie
N...	Chimie Analytique
N...	Biologie Végétale

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. BORY	Sérologie
CORRIEZ	Physique
DUCHENE	Microbiologie
GARDENT	Chimie Analytique (1ère année)
GESTEAU	Physique biologique
HARISPE	Chimie générale et pharmaceutique
HENRY	Chimie Analytique (4ème année)
LECLERC	Chimie biologique
LEMONNIER	Chimie Analytique (2ème et 3ème année)
Melle LONGUEVALLE	Service des examens de Chimie
PELLERIN	Chimie Analytique (2ème et 3ème année)
POTTIER	Pharmacie galénique industrielle.
Melle ROLLEN	Biologie végétale
SAVEL	Parasitologie

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

MM. GOUTAREL	Chef de Travaux de Pharmacotechnie galénique
Melle MORIN	Chef de Trav. de Pharmacodynamie
M. ROBBA	Chef de Trav. de Pharmacotechnie chimique

BIBLIOTHEQUE

Conservateur, chargé de la Direction : M. GARNIER
Conservateur : Melle LAVAUD
Bibliothécaires : Mmes DESGRIPPES et KREHMER

Monsieur le Professeur DOMANGE et Monsieur le Professeur FLAHAUT nous ont accordé une grande confiance en nous donnant le sujet de cette thèse.

Monsieur le Professeur DOMANGE en a toujours suivi la réalisation avec beaucoup d'intérêt. Nous sommes heureux de pouvoir ici lui adresser tous nos remerciements et nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous témoignons notre entière gratitude à Messieurs les Professeurs MORETTE et LARUELLE qui nous ont fait le grand honneur de faire partie du jury de notre thèse. Ils ont eu la bienveillance de juger notre travail. Leur appréciation nous est précieuse.

Nous regrettons vivement qu'il ne nous soit pas permis d'adresser de vive voix nos remerciements très sincères à Monsieur le Professeur FLAHAUT, qui n'a cessé de nous suivre et de nous guider avec une grande patience pendant l'exécution de nos recherches. C'est un grand honneur pour nous d'avoir pu travailler à ses côtés. Nous sommes heureux de pouvoir l'assurer de notre reconnaissance et de notre respectueux attachement.

Il nous est également agréable de remercier nos camarades du Laboratoire de chimie minérale ; leur complaisance ainsi que l'atmosphère de sympathie dont ils nous ont entouré, nous ont rendu la tâche plus aisée.

A mes Parents et à mes Frères,

Qu'ils trouvent ici l'expression de
ma profonde affection et le
témoignage de ma reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMBINAISONS

DU SULFURE D'ALUMINIUM AVEC LES SULFURES METALLIQUES

-:-

INTRODUCTION

-:-

Dans le sous-groupe b de la sixième colonne de la classification périodique se trouvent réunis l'oxygene, le soufre, le sélénium et le tellure. On constate que l'état de nos connaissances sur les combinaisons contenant ces élements va suivant l'ordre de ceux-ci. Ainsi, si les combinaisons binaires à base d'oxygène, les oxydes, sont connues depuis fort longtemps, si celles à base de soufre, les sulfures, n'ont fait l'objet d'études approfondies que ces dernières années, pour les séléniures et surtout les tellurures il reste beaucoup à faire. En ce qui concerne les combinaisons ternaires, contenant deux éléments métalliques en plus de l'un des métalloides précédents, nous constatons que seules sont bien connues les combinaisons d'un oxyde avec un autre oxyde. Nous nous proposons dans le présent travail d'étudier les combinaisons à base de Al_2S_3, et de formule générale $M^n_x\ Al_2S\ (3 + \frac{xn}{2})$, comparables à celles à bases d'alumine de formule générale $M^n_x\ Al_2O\ (3 + \frac{xn}{2})$ ou n est la valence du métal.

-:-

Ière PARTIE

GENERALITES - BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

-:-

Remarques générales sur les combinaisons ternaires A_nB_mX où A et B sont deux métaux et X un métalloïde.

L'alumine Al_2O_3 possède la propriété de se combiner aux oxydes dits acides (SO_3 , P_2O_5 ...) en formant des sels d'aluminium, et aux oxydes dits basiques (MnO, BaO ...) en formant des composés souvent appelés aluminates. On dit que c'est un oxyde amphotère.

Cette division, classique, des oxydes simples est arbitraire. On peut en particulier difficilement l'étendre au sulfure d'aluminium. Il nous semble plus fructueux de faire intervenir dans l'étude générale de ces composés, d'une part les électronégativités, d'autre part le point de vue structural.

1) Dans les combinaisons de trois éléments, deux métaux A et B et un métalloïde X, on peut envisager, à l'échelle des atomes, trois possibilités structurales faisant intervenir trois types de liaisons différentes en dehors de toute considération de valence. Ces liaisons pourront se schématiser de la façon suivante:

a) l'atome X sert de liaison entre les atomes A et B:

-X-A-X-B-X-A-

b) l'atome A sert de liaison entre B et X:

-B-A-X-A-B-A-X

c) l'atome B sert de liaison entre A et X:

-A-B-X-B-A-B-X

Dans le premier type de liaison on constate une alternance telle qu'entre deux atomes successifs on ait toujours le plus grand écart d'électronégativité. X est alors fortement électronégatif, A et B sont peu ou moyennement électronégatifs. Dans les types b et c, qui sont

assez voisins, on constate des liaisons directes entre deux atomes métalliques, donc des structures analogues à celles présentées par les alliages. Ceci ne pourra se réaliser que si X est lui-même peu électronégatif, comme c'est le cas par exemple pour un atome de tellure. Mais il n'est pas exclu que ce type de structure se rencontre déjà avec le soufre et le sélénium, nettement moins électronégatifs que l'oxygène. On connaît en particulier des cas où, dans les sulfures simples, on assiste à une alternance du type -S-A-A-S-A-A-S faisant intervenir des liaisons métalliques entre deux atomes de même métal (GaS, TlS...).

Cependant, dans tous les cas connus jusqu'ici, on a pour les oxydes et les sulfures A_nB_mX, des structures du premier type.

2) Dans les oxydes A_nB_mO, où l'oxygène fait la liaison entre les deux atomes A et B, la position respective de l'oxygène par rapport aux deux autres atomes va commander toutes les propriétés chimiques de l'ensemble.

a) Si l'oxygène occupe entre les deux atomes A et B une position symétrique, on aura véritablement un oxyde double. Les liaisons seront exactement du même type entre O et A d'une part, et O et B d'autre part. On conçoit que ce cas ne devrait être qu'exceptionnellement réalisé, car il faut que A et B présentent exactement les mêmes caractères, ce qui ne peut être que lorsque A = B.

Cependant quand A et B sont peu électronégatifs, et donnent des ions ayant sensiblement la même taille et la même charge, l'expérience montre que ce type de structure est approximativement réalisé. En effet, la différence d'électronégativité entre l'oxygène très électronégatif et chacun des deux atomes métalliques peu électronégatifs est sensiblement la même. Ce sera en particulier le cas des combinaisons de l'alumine avec les oxydes moyennement basiques: alcalino-terreux, zinc, cadmium, mercure, etc...qui possèdent la structure des spinelles: yttrium, terres rares..., qui possèdent la structure des perowskites. Dans ces combinaisons, on assiste à un échange des liaisons ioniques entre les deux éléments métalliques et le métalloide. Ces composés sont insolubles.

b) Si maintenant l'un des deux atomes A ou B est nettement plus électronégatif que l'autre, l'oxygène ne peut occuper, entre les deux, une position symétrique. En effet, il ne pourra échanger avec l'élément électronégatif des liaisons ioniques, car la différence d'électronégativité entre ces deux éléments est trop faible: la liaison sera essentiellement covalente. Par contre il continuera à échanger avec l'élément le plus métallique des liaisons principalement ioniques.

Appliquons ceci au cas où l'un des deux éléments, A par exemple est de l'aluminium moyennement électronégatif. Deux possibilités vont se présenter :

- le second atome B est fortement électronégatif : S,P. Le rapport des differences d'électronégativités $\frac{O-Al}{O-B}$ est supérieur à l'unité. Il forme avec l'oxygène un groupement complexe covalent, indissociable en solution, à côté de celui-ci, l'aluminium se trouve, aussi bien à l'état cristallisé qu'en solution, à l'état d'ions Al^{3+}. C'est le cas des sels d'aluminium.

- le second atome B est très faiblement électronégatif : Na,K, Rb ou Cs. Si la différence d'électronégativité de O-Al est nettement plus faible que celle de O-B le rapport des différences d'électronégativités $\frac{O-Al}{O-B}$ est toujours inférieur à l'unité. L'oxygène a alors tendance à former avec l'aluminium un groupement complexe covalent, qui passera en solution sans se dissocier beaucoup : c'est le métal B qui sera cette fois à l'état d'ions B^{+}, aussi bien à l'état solide qu'en solution. C'est le cas des aluminates.

3) Si nous cherchons à étendre ces résultats aux combinaisons du soufre avec l'aluminium et un second atome B, nous penserons retrouver les trois groupes correspondants aux précédents :

- les sulfures doubles
- les sulfo-sels d'aluminium
- les thioaluminates

Mais le caractère électronégatif du soufre est nettement plus marque que pour l'oxygène. D'où les conséquences suivantes :

a) On aura rarement de véritables sulfures doubles, car l'électronégativité du soufre se rapprochant de celle de chacun des métaux le rapport entre les différences d'électronégativités s'éloigne de l'unité. La liaison devient plus dissymétrique. Ceci peut expliquer que l'on ne rencontre qu'exceptionnellement le type spinelle et jamais le type pérowskite dans les combinaisons du sulfure d'aluminium. Par contre, lorsque l'on remplace l'aluminium par l'indium, dont l'électronégativité est plus faible que celle de l'aluminium et se rapproche de celle des métaux courants, l'écart entre les différences d'électronégativités S-In et S-B devient plus faible, le type spinelle est couramment rencontré.

b) On aura de même assez rarement de véritables thiosels d'aluminium. En effet la différence d'électronégativité entre le soufre et l'élément fortement électronégatif devient trop grande pour permettre la formation de liaisons de covalence entre eux, et donc celle d'un ion complexe, en présence d'ions Al^{3+} libres. On aura un composé de structure intermédiaire entre les véritables sulfures doubles et les véritables thiosels dissymétriques quant à la position du soufre entre les deux atomes, et participant à la fois des liaisons ioniques et covalentes.

c) C'est en principe la formation des thioaluminates qui sera favorisée. En effet le rapport entre les différences d'électronégativité de S-Al et de S-B est encore beaucoup plus petit que dans le cas des oxydes des mêmes éléments. Prenons par exemple le cas du Ca:

électronégativité	Al	1,5	Ca	1,0	O 3,5	S 2,5
différence	O-Al	2,0	O-Ca	2,5	rapport	0,8
	S-Al	1	S-Ca	1,5	rapport	0,66

Par conséquent on assistera dans les sulfures doubles à une formation plus marquée d'ions complexes (Al-S) par suite de tendance plus grande à la présence de liaisons de covalence entre le soufre et l'aluminium.

Mais, sauf le cas des dérivés alcalins, mal connus, les valeurs des électronégativités des autres éléments ne peuvent conduire à la réalisation du cas idéal. On aura toujours une constitution intermé-

diaire entre les véritables oxydes doubles et les thioaluminates vrais.

Terminologie - Bien que la formation d'ions complexes contenant l'aluminium soit plus probable dans le cas des dérivés soufrés que dans celui des dérivés oxygénés, on ne peut considérer que tous les composés soufrés soient des thioaluminates. La terminologie à employer pour désigner ces composés devrait donc en toute rigueur varier avec le type de structure. Pour éviter de tomber dans une complication qui risquerait d'être inextricable, nous préférons désigner tous ces composés sous le nom de sulfures doubles, qui introduit moins d'hypothèses structurales.

-:-

CHAPITRE II.

-:-

Etude bibliographique du sulfure d'aluminium et des sulfures doubles à base d'aluminium

Variétés allotropiques du sulfure d'aluminium

Le sulfure d'aluminium (1) peut exister sous trois varietés cristallines distinctes:

I°- Forme α hexagonale, avec a = 6,423 $\pm$ 0,003 kX

c = 17,83 $\pm$ 0,02 kX c/a=2,775$\pm$0,04

En plaçant six molécules dans la maille élémentaire la densité calculée est de : 2,55

La structure est très probablement identique à celle de Ga_2S_3 α décrite par HAHN et FRANCK (2), reproduite dans la figure 1.

Cette forme est obtenue dans les conditions habituelles, chaque fois que l'on fait agir du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur de l'aluminium ou un derivé de l'aluminium. C'est sous cette forme que nous avons utilisé le sulfure d'aluminium.

2°- Forme β hexagonale avec a = 3,579 $\pm$ 0,004 kX

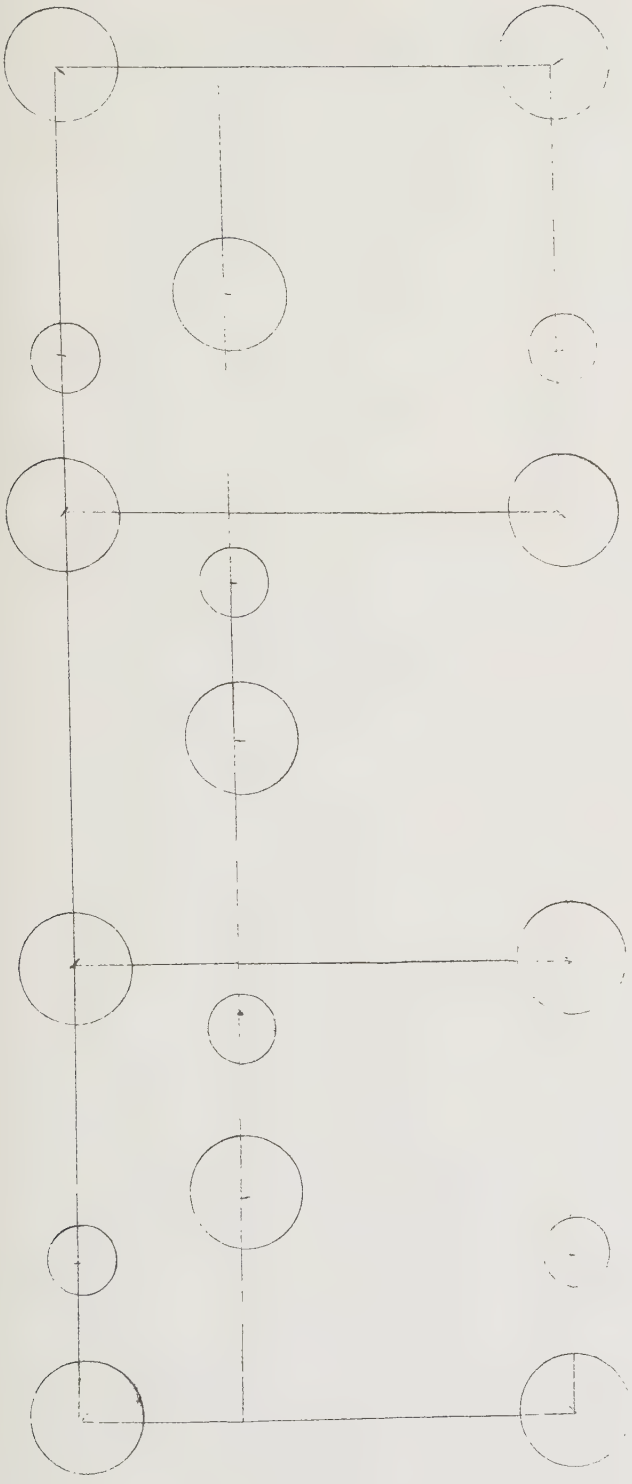
c = 5,829 $\pm$ 0,007 kX c/a 1,628$\pm$0,005

Pour obtenir une densité théorique en accord avec la densité expérimentale il faut placer dans la maille élémentaire un nombre fractionnaire de molécules égal à 2/3. Le spectre de rayons X est identique à celui de la wurtzite; on sait que dans ce type cristallographique (fig.2) deux atomes de soufre et deux atomes de métal occupent dans chaque maille les positions respectives :

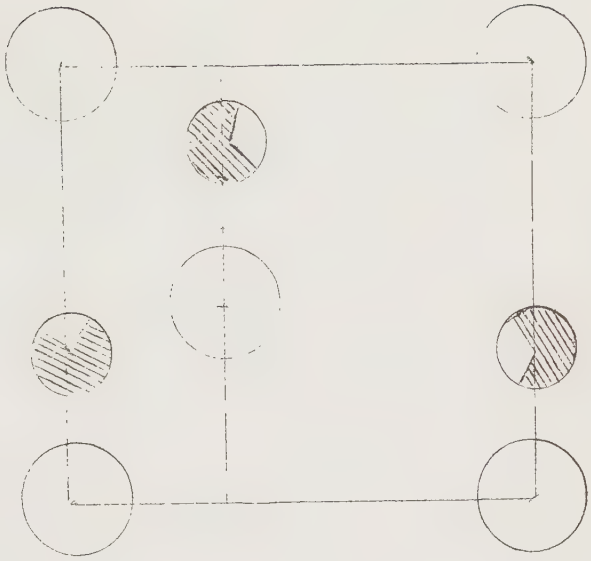
M 000 ; 1/3 2/3 1/2

S 00u ; 1/3 2/3 (1/2 + u)

Al_2S_3 α



Forme α



Forme β

Figure 3

de telle façon que chaque atome se trouve au centre d'un tétraèdre de 4 atomes de l'autre sorte.

Les deux variétés α et β de sulfure d'aluminium présentent d'étroites analogies structurales, mises en évidence par une grande ressemblance des spectres de rayons X. Ces analogies sont illustrées sur la figure 3 où sont reproduits deux plans cristallographiques équivalents : l'un $1\bar{1}00$ pour la forme α, l'autre $11\bar{2}0$ pour la forme β. Dans les deux cas le réseau des ions soufre présente une distribution hexagonale compacte. On peut considérer que les ions Al^{3+} forment également un réseau identique hexagonal compact, sur lequel 1/3 des sites reste inoccupé de façon à réaliser la formule Al_2S_3. Dans la forme β, la répartition des cations ou des lacunes, ce qui revient au même, sur tous les sites possibles est désordonnée, de telle façon qu'on ait en moyenne 2 atomes métalliques, pour trois atomes de soufre. Dans la forme α des lacunes existent périodiquement sur le réseau compact, en accord avec les éléments de symétrie du réseau, ce qui oblige à prendre une maille plus grande, et en particulier trois fois plus haute. Dans les 2 cas les cations occupent par rapport aux ions soufre une position identique, au centre d'un tétraèdre de ceux-ci.

La forme β présente des distances interatomiques nettement plus petites que celles de la forme α :

	forme α	forme β	
S-S	3,71 kX	3,58 kX	
Al-S	2,23 kX	2,19 kX	(avec u= 0,375)
	2,27 kX		

Les distances interatomiques dans une structure à liaisons tétraédrique présentent les valeurs théoriques suivantes:

liaisons covalentes	S-S	2,10 kX
	Al-S	2,30 kX
liaisons ioniques	S-S	3,64 x 0,93 = 3,39 kX
	Al-S	2,37 x 0,93 = 2,20 kX

la comparaison avec les données expérimentales prouve que les liaisons sont ioniques. Le coefficient 0,93 qui intervient ci-dessous tient compte du fait que les rayons ioniques théoriques des éléments ne sont établis que pour une structure de coordinence 6. Dans les structures ci-dessous cette coordinence est de 4.

3°- Forme γ rhomboédrique, avec $a_r = 6,86$ kX

$\alpha = 56°16'$

soit en notation hexagonale $a = 6,47 \pm 0,01$ kX

$c = 17,27 \pm 0,06$ kX $\quad c/a = 2,67$

La structure est probablement du type corindon autant que l'on puisse en juger d'après le diagramme de poudre.

Cette forme n'apparaît que lorsque du sulfure d'aluminium est brusquement refroidi.

Combinaisons du sulfure d'aluminium aux différents sulfures métalliques

Le sulfure d'aluminium peut se combiner à différents sulfures métalliques.

I°- Combinaisons formées avec les sulfures des métaux monovalents. Le système Cu_2S- Al_2S_3 a été étudié par analyse thermique, par MONSELISE (23). Deux maxima ont été observés dans la courbe de fusion, l'un vers 80 % de molécules de Cu_2S, soit pour une formule 4 Cu_2S- Al_2S_3 , l'autre vers 30 à 40 % de molécules de Cu_2S, et correspondant probablement à la formule Cu_2S 2 Al_2S_3. Seul le premier composé est décrit : ce sont des cristaux brillants, d'aspect métallique, fondant à 1110°, et ayant pour densité 5,790.

En 1953 HAHN (3) a montré l'existence des combinaisons équimoléculaires suivantes, qui cristallisent dans le système quadratique type chalchopyrite $CuFeS_2$.

Cu_2S Al_2S_3 ou $CuAlS_2$

avec a = $5,31_2$ c = $10,4_2$ soit c/a = 1,961 $d_{calc.}$ = 3,47

Ag_2S Al_2S_3 ou $AgAlS_2$

a = 5,696 c = 10,26 c/a = 1,802 $d_{calc.}$ = 3,94

2°- Combinaisons formées avec les sulfures des métaux bivalents:

- Type spinelle :

Seuls les deux composés suivants ont été décrits :

$ZnAl_2S_4$ a = 9,99 ± 0,01 kX (1) ou 9,968 kX (4)

$CrAl_2S_4$ a = 9,90 ± 0,01 kX (1)

Il n'a pas été décrit d'autres spinelles d'aluminium, bien que ces composés aient fait l'objet d'une recherche systématique. Nous avons montré que l'absence de ce type structural pouvait se comprendre par l'étude des électronégativités.

- Type wurtzite :

HAHN et FRANK (4) ont montré que le composé $ZnAl_2S_4$ ne possède la structure spinelle que lorsqu'il est préparé au-dessous de 800°C.

Au-dessus de cette température apparaît une nouvelle forme hexagonale type wurtzite, avec a = 3,756 kX c = 6,130 kX et c/a = 1,632. La densité mesurée est de 2,63. Celle calculée en plaçant 1/2 $ZnAl_2S_4$ par maille est de 2,727 g/cm^3. On doit donc admettre la présence de 2 atomes de soufre par maille, c'est-à-dire que le réseau des anions soufre est complètement rempli, comme dans la structure normale de la wurtzite. Par contre le réseau des cations est nécessairement lacunaire, les deux éléments Zn et Al étant distribués au hasard sur les positions du cation de la wurtzite, en proportion voulue pour réaliser la formule.

On remarque que toutes les formes de haute température du sulfure d'aluminium β , du sulfure de zinc (wurtzite) et du sulfure double intermédiaire appartiennent au même type cristallographique. On peut

imaginer qu'il existe un passage continu du sulfure de zinc au sulfure d'aluminium ( ), obtenu par exemple par addition progressive de sulfure d'aluminium au sulfure de zinc. Ce passage continu se manifestant par une variation continue des paramètres. Ce phénomène est en cours d'étude au laboratoire.

- Type rhomboédrique

On trouve les composés suivants déjà décrits :

$MnAl_2S_4$ (1) jaune doré $a_r = 12,24 \pm 0,02$ $\alpha = 17°17' \pm 2'$

en notation hexagonale $a = 3,680 \pm 0,003$ kX $c = 36,18 \pm 0,07$

$c/a = 9,83 \pm 0,03$

$MgAl_2S_4$ (1) blanc $a_r = 12,22 \pm 0,02$ kX $\alpha = 17°,17' \pm 2'$

en notation hexagonale $a = 3,674 \pm 0,002$ $c = 36,10 \pm 0,07$ $c/a = 9,82 \pm 0,03$

$FeAl_2S_4$ (1) rouge violacé $a_r = 12,09 \pm 0,03$ $\alpha = 17°18' \pm 2'$

en notation hexagonale $a = 3,639 \pm 0,003$ $c = 35,70 \pm 0,11$

$c/a = 9,81 \pm 0,03$

Ce type cristallographique est actuellement en cours d'étude dans les laboratoires du professeur BERTAUT.

- Type particuliers.

Il resulte des travaux de FLAHAUT (1) et de HAHN (4) que les combinaisons du sulfure d'aluminium avec les sulfures des éléments Ca et Pb(1), Cd et Hg (4) n'appartiennent à aucun des types cristallographiques précédents, et sont d'ailleurs differents les uns des autres. Nous n'avons aucune information sur les dérives de cobalt et de nickel divalents, des métaux alcalino-terreux baryum et strontium et de l'étain. Nous décrirons au chapitre V l'étude du systeme $PbS-Al_2S_3$ effectuée par analyse thermique par PASSERINI et BACCAREDA (18).

3°- Combinaisons formées avec les sulfures des métaux trivalents. Les combinaisons formées avec le sulfure d'yttrium et les sulfures des éléments des terres rares ont été decrites par Mme PATRIE et J. FLAHAUT (5). Par action de l'hydrogène sulfuré sur un mélange $M_2S_3 + 2$ Al on obtient des produits cristallisés, de formule générale $MAlS_3$, appartenant tous au même système cristallin hexagonal, et pré-

sentant les caractéristiques suivantes :

	a (kx)	c (kx)	c/a	d_4°	couleur
$LaAlS_3$	10,15	6,07	0,598	3,78	
$CeAlS_3$	10,03	6,07	0,603	3,89	
$PrAlS_3$	9,95	6,08	0,611	3,91	
$NdAlS_3$	9,88	6,07	0,614	4,05	
$SmAlS_3$	9,78	6,06	0,620	4,25	
$GdAlS_3$	9,67	6,06	0,627	4,37	
$ErAlS_3$					
$YAlS_3$	9,62	6,10	0,634	-	

La structure de ces composés est actuellement étudiée au laboratoire.

4°- Combinaisons formées avec les sulfures des éléments tétravalents . Aucune combinaison de ce type n'a été décrite.

2ème PARTIE

CHAPITRE 1

-:-

PREPARATIONS

-:-

Nous avons souvent eu recours à des chauffages en atmosphère d'hydrogène sulfuré. Au-dessous de 1100°C, le four utilisé possède comme éléments chauffants des résistances de nichrome ou de kanthal, le courant gazeux passant dans un tube d'alundum. Si l'on opère à une température plus élevée le tube d'alundum est attaqué par l'hydrogène sulfuré et abandonne des vapeurs de sulfure de silicium, qui vont se condenser sur les extrémités froides du tube. Il arrive souvent que ces vapeurs se combinent aux produits chauffés: nous avons remarqué que le sulfure de samarium et les sulfures des terres yttriques étaient les plus sensibles à cette action, il se forme des sulfures doubles de silicium et de l'élément étudié.

Au-dessus de 1100°C, nous utilisons un four à induction. Celui-ci est essentiellement constitué par un cylindre de graphite vertical, placé dans l'axe d'un solénoïde parcouru par un courant de haute fréquence produit par un générateur à lampe. Immédiatement à l'intérieur du solénoide se trouve une enveloppe verticale de silice fondue, étanche, dans laquelle circule le courant d'hydrogène sulfuré. Le solénoïde creux est parcouru par un courant d'eau, qui assure le refroidissement de l'enveloppe de silice et la maintient à une température à laquelle elle n'est pas attaquée par l'hydrogène sulfuré. On vise avec un pyromètre le fond du creuset, dans l'axe du tube d'arrivée du courant d'hydrogène sulfuré. La principale différence entre ce four et celui décrit dans la thèse de ATTAL (28) est l'absence des refroidissements

des extrémités du tube par écoulement libre d'eau, qui n'étaient possible qu'avec un tube horizontal et entraînaient diverses complications techniques.

Les ampoules scellées de silice sont réalisées avec un tube de silice transparente de 10 mm de diamètre extérieur. A l'aide d'un chalumeau gaz-oxygène on ferme une extrémité et on réalise à 3 ou 4 centimètres du fond un étranglement. On introduit le mélange à chauffer (en quantité allant de 0,60 g à 0,80 g) dans l'ampoule ainsi préparée. On fait le vide avec une pompe à palette puis on scelle au niveau du rétrécissement.

Les tubes scellés sont introduits dans une gaine métallique. Plusieurs de ces gaines sont placées côte à côte à l'intérieur d'une enveloppe d'alumine de 45 mm de diamètre et chauffée dans un four à résistance de kanthal dont la température est stabilisée par un régulateur Ripp relié à un couple platine-platine rhodié. On commence par chauffer vers 600°C pendant 48 heures puis ensuite à une température nettement plus élevée de 800°C à 1100°C suivant les cas.

DETERMINATIONS PHYSIQUES

Les méthodes suivies pour mesurer les densités et effectuer les spectres de rayons X ont été décrites à plusieurs reprises (thèses de Mme PATRIE (29) et de Melle GUITTARD (30)).

ANALYSES CHIMIQUES

Deux méthodes ont été utilisées, suivant que nous avions à faire à des combinaisons binaires ou ternaires.

a) Composes binaires. Une prise d'essai convenable est projetée dans de l'eau de brome, additionnée de 2 à 3 ml de brome. Nous n'acidifions pas cette solution, nos produits s'attaquant trop rapidement dans ces conditions. Après dissolution complète, on chasse le brome en excès par évaporation, on précipite l'ion sulfurique par le chloru-

re de baryum en milieu légèrement acide.

Le lithium est dosé sur une prise d'essai à part, placée dans un creuset de silice de forme évasée, additionnée de quelques centimètres cubes d'eau, d'un demi ml d'acide sulfurique; évaporée à sec, puis calcinée doucement vers 500° C au four à moufle.

b) Composés ternaires. Le dosage des ions SO_4^{--} en présence d'ions trivalents tels que Al^{3+} est compliqué par la précipitation intempestive de sulfate d'aluminium entraîné soit par le sulfate de baryum, soit par l'alumine suivant l'élément précipité en premier. Aussi avons-nous préféré attaquer le solide par de l'acide chlorhydrique dilué . L'hydrogène sulfuré degagé est entraîné par un courant d'hydrogène dans des barboteurs successifs contenant de l'eau oxygénée ammoniacale, où il est transformé en sulfate d'ammonium. Ce sel est finalement posé sous forme de sulfate de baryum.

Dans la solution d'attaque chlorhydrique se trouve de l'aluminium et le second cation : lithium, cuivre ou plomb.

Dans le cas du plomb, on précipite le métal par l'hydrogène sulfuré, puis dans la solution restante, l'aluminium par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium.

Dans le cas de l'lithium on commence par précipiter l'aluminium en présence d'un large excès de chlorure d'ammonium, puis le lithium est dosé par spectrographie de flamme. Cette dernière détermination a été effectuée par Melle LONGUEVALLE au Laboratoire de Contrôle des Médicaments.

Dans le cas du cuivre, on le précipite d'abord à l'état de sulfure que l'on transforme ensuite en oxyde CuO.

Technique : L'appareil utilisé pour le dosage du soufre est représenté schématiquement par la figure ci-dessous (page 18).

Il est constitué par un ballon de 200 ml contenant le produit dans lequel arrive l'hydrogène d'une part et d'autre part l'acide chlorhydrique nécessaire à l'attaque ; il communique avec un deuxième ballon de même capacité contenant une solution ammoniacale d'eau oxygénée (eau oxygénée à 20/100, ammoniaque 5/100). L L'hydrog

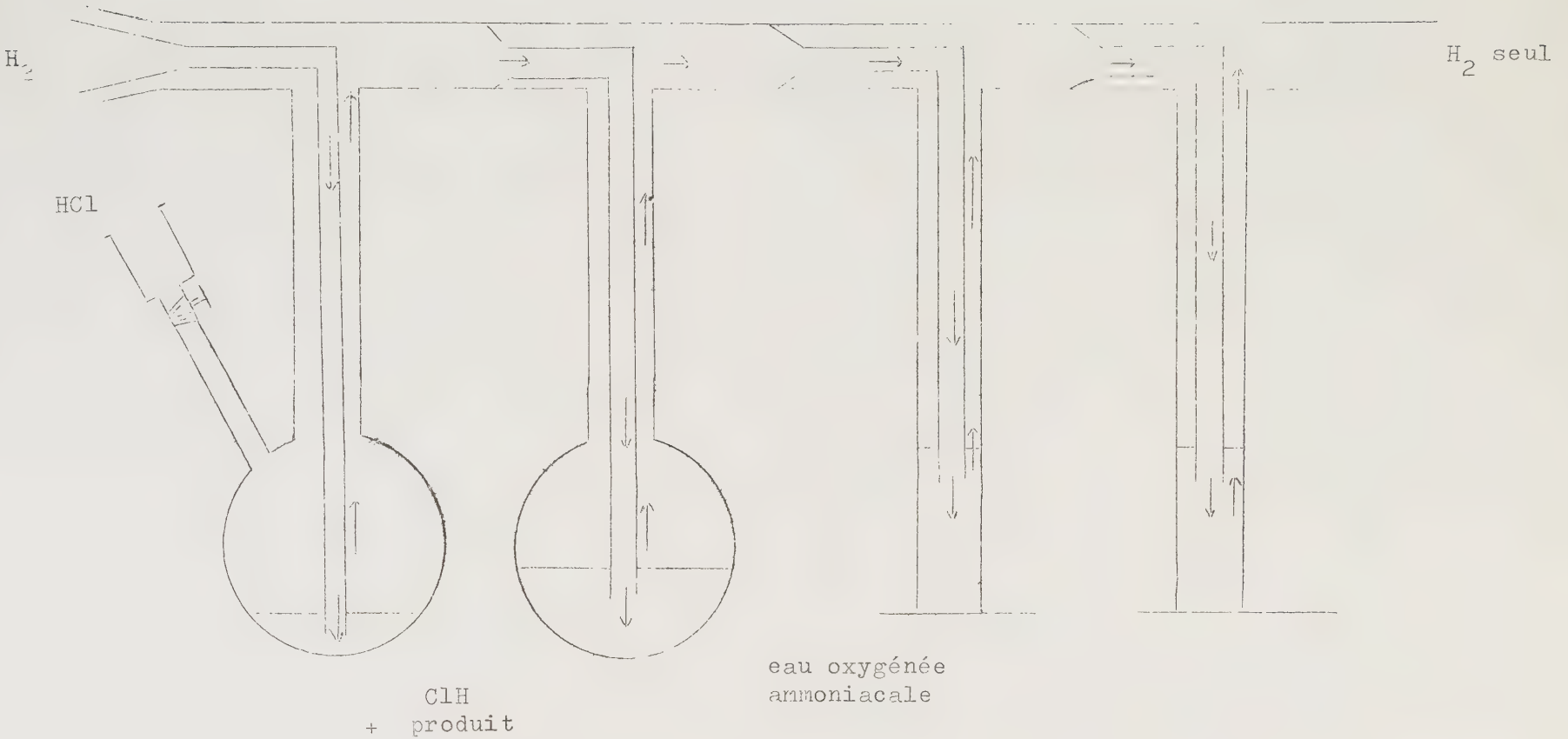


Schéma de l'appareil de dosage du soufre

gène barbotte ensuite dans 2 flacons de garde contenant également de l'eau oxygénée ammoniacale. La prise d'essai est introduite dans le premier ballon parfaitement sec ; on assemble ensuite les différentes parties de l'appareil, le barbotteur et les flacons de garde étant préalablement remplis de la solution ammoniacale d'eau oxygénée. On fait ensuite passer l'hydrogène. L'acide chlorhydrique est introduit goutte à goutte dans le ballon par une tubulure latérale munie d'un robinet.

L'hydrogène sulfuré se dégage et est entraîné dans les barbotteurs par de l'hydrogène. L'attaque est plus ou moins rapide suivant le produit et on peut l'accélérer en chauffant légèrement ; il est de toutes façons prudent de chauffer en fin d'expérience lorsque tout est dissous, afin d'éliminer entièrement le gaz sulfuré de la solution chlorhydrique. On prolonge le balayage par l'hydrogène pendant 3 heures. Les liqueurs des 3 flacons barbotteurs sont réunies et on précipite le sulfate formé par une solution de chlorure de baryum à 10/100.

-:-

CHAPITRE II.

-:-

PLAN DES RECHERCHES EFFECTUEES

-:-

Nous avons étudié systématiquement les combinaisons formées par le sulfure d'aluminium et divers sulfures métalliques. Parmi les nombreux composés obtenus, certains ont des structures particulières que nous n'avons pu identifier avec des types cristallographiques que nous connaissons. D'autres au contraire, possèdent des structures de types classiques, ou de types inconnus mais assez simples pour pouvoir être étudiés sur les diagrammes de poudre, sans le secours de cristaux. Notre travail comprendra essentiellement la description de ceux-ci. Nous présenterons d'abord une vue d'ensemble des recherches effectuées.

1) Combinaisons avec les sulfures des éléments monovalents.

a) type $M^{I}_{2}S\ Al_2S_3$ soit $M^{I}AlS_2$:

M^{I} = Cu, Ag. Ces composés ont été déjà décrits par HAHN (3); nous avons seulement cherché à les reproduire (tableau p. 22)

M^{I} = Li Ce composé d'un type nouveau sera décrit dans ce travail.

M^{I} = K, Na, Tl l'étude de ces combinaisons a dû être provisoirement abandonnée par suite de leur très grande réactivité à l'humidité atmosphérique. Il est indispensable de les manipuler constamment en atmosphère contrôlée, et nous n'avons pu disposer de l'appareillage nécessaire. Leurs spectres très simples permettraient l'établissement de la structure sans le secours de cristaux.

b) type $M^{I}_2S\ 5\ Al_2S_3$ ou $M^{I}Al_5S_8$

Cette nouvelle série de sulfures possède la structure des spinelles. Nous n'avons observé cette combinaison qu'avec les éléments Cu, Ag et Li. De plus le composé $LiAl_5S_8$ possède une seconde forme cristalline rhomboédrique type $MnAl_2S_4$, stable à haute température.

Notre travail est essentiellement consacré à l'étude de ces nouveaux composés.

2) Combinaisons avec les sulfures des éléments bivalents

type $M^{II}S\ Al_2S_3$ soit $M^{II}Al_2S_4$ dans le présent travail on a retenu les métaux cadmium, étain et plomb.

D'autres composés de ce type sont actuellement à l'étude au laboratoire de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Madame PATRIE prépare les combinaisons du sulfure d'aluminium avec les sulfures des 3 éléments bivalents des terres rares : samarium, europium, ytterbium. Monsieur FARHAT a réalisé l'étude cristallographique du spinelle $CrAl_2S_4$, dans le cadre de son travail sur les sulfures de chrome.

Les 3 composés que nous avons préparés possèdent des structures particulières ne pouvant être rattachées à aucun type classique. Nous ne retiendrons dans ce travail que $PbAl_2S_4$.

3) Combinaisons avec les sulfures des éléments tétravalents

Nous avons observé la formation d'une combinaison avec le sulfure d'uranium; le spectre est particulièrement compliqué et nous n'avons pas poursuivi cette étude. Nous n'avons pas observé de combinaison avec le sulfure de Zirconium ZrS_2 ni avec le sulfure de silicium.

DIAGRAMME $CuAlS_2$ (type CHALCOPYRITE)

Intensités	2θ	d	log.de d.	Indices
mf	24,6	4.7950	0.6808	101
f	33,4	3.5445	0.5495	003
FF	38,6	3.0754	0.4878	112
	40,5	2.9342	0.4675	103
mf	47,7	2.5026	0.3985	-
mf	51,2	2.3374	0.3687	[illegible]
F	63,6	1.9011	0.2790	220-104
F	64,4	1.8788	0.2739	221-[illegible]
mf	68,6	1.7709	0.2482	214
F	75,9	1.6129	0.2076	312
mF	77,2	1.5880	0.2008	116-215
m	93,5	1.3381	0.1265	
f	95,9	1.3090	0.1169	
mf	103,5	1.2264	0.0885	
m	104,7	1.2146	0.0846	
m	119,9	1.0878	0.0366	
mf	121,7	1.0752	0.0314	
f	129,1	1.0276	0.0116	
ff	130,3	1.0207	0.0090	
ff	132,5	1.0080	0.0004	

COMPOSE $LiAlS_2$

-:-

HAHN (3) a montré que le cuivre et l'argent, chauffés avec une quantité équimoléculaire d'aluminium, en présence de soufre ou d'hydrogène sulfuré, vers 800°C conduisent à des combinaisons $MAlS_2$, possédant le type cristallographique de la chalchopyrite $CuFeS_2$. Cette même structure est retrouvée en remplaçant l'aluminium par le gallium ou l'indium, le soufre par le sélénium ou le tellure.

Nous avons tenté de préparer une semblable combinaison, non plus avec les éléments monovalents du groupe Ib, mais avec ceux du groupe Ia: Li, K, Na. Tous les composés obtenus sont très altérables à l'humidité atmosphérique, mais celui de lithium est cependant moins rapidement attaqué que les deux autres, et son étude a été possible avec les moyens habituels.

Préparation - Nous avons d'abord préparé ce composé en chauffant, en nacelle de graphite, un mélange équiatomique de lithium et d'aluminium, en atmosphère d'hydrogène sulfuré soigneusement séché sur une rampe de sulfure d'aluminium. Selon les essais la température a été de 800°C - 1000°C dans un four à résistance de nichrome, ou de 1100° 1300°C dans un four à induction. Le meilleur procédé consiste à sulfurer d'abord le lithium vers 600°C, puis à laisser monter la temperature jusqu'à 1000° - 1100°C pour réaliser la sulfuration de l'aluminium, et la combinaison des deux sulfures.

Nous avons réalisé une autre série de préparation en utilisant cette fois-ci du sulfure de lithium Li_2S additionné de la quantité voulue d'aluminium en limaille, et traité par l'hydrogène sulfuré vers 1000° ou 1200°C.

Le sulfure de lithium est obtenu par union des éléments en projetant du lithium métallique, par petits morceaux successifs, dans du soufre fondu dans un ballon à long col, genre ballon de Kjeldahl. La réaction conduit à une incandescence, le lithium s'enflammant dès qu'il arrive à la surface du soufre liquide. Tout le ballon est rempli de vapeurs de soufre, qui ont chasse l'air et la réaction a donc lieu en l'absence d'oxygène. Quand la quantité de lithium ajouté est le 1/10e de celle qui serait nécessaire pour réagir avec la totalité du soufre, on arrête l'addition du métal. On laisse refroidir. On dissout l'excès de soufre dans du sulfure de carbone. Le sulfure de lithium jaune polysulfuré ainsi obtenu est finalement chauffé en courant d'hydrogène sulfuré vers 1000°C température à laquelle seul le sulfure Li_2S est stable.

Cette méthode est la seule à nous avoir donné satisfaction. Nous avions d'abord essayé de chauffer vers 500°C-600°C le lithium en atmosphère d'hydrogène sulfuré. Mais quelle que soit la nacelle utilisée, graphite ou alumine frittée, celle-ci est profondément attaquée et rendu inutilisable après une seule chauffe, et le sulfure de lithium est très chargé d'impuretés. De même, l'action d'un excès de soufre en tube scellé sous vide vers 400°-500°C est toujours accompagnée d'une attaque profonde du tube par le métal fondu.

Le sulfure de lithium préparé a pour composition

	S% 68,68	Li%	29,69
théorie	69,79		30,21

Propriétés physiques - $LiAlS_2$ est obtenu sous forme d'une masse fondue blanchâtre homogène, donnant à l'analyse la quantité voulue de soufre : 64,26% (théorie : 45,41%).

Sa densité est de 2,15.

Son spectre de rayons X est décrit sur le tableau I. Il présente d'assez grandes analogies avec celui du sulfure d'aluminium, quant à l'alternance des raies faibles et fortes. Cependant, il ne peut s'interpréter de la même façon, les raies qui paraissent analogues

ne pouvant recevoir les mêmes indices.

En se reportant aux composés de formule ABS_2 déjà décrits, on observe la présence d'un groupe de structures rhomboédriques, caractérisées par un rapport c/a (des paramètres de la représentation hexagonale) voisin de 5,5. C'est en particulier le cas de $NaCrS_2$ et $KCrS_2$ (6) de $CuCrS_2$ et $AgCrS_2$ (7), de $NaInS_2$ et $LiInS_2$ (8). Mais il a été impossible de retrouver les mêmes indices, quoique ici encore les spectres présentent d'assez nombreuses analogies.

Finalement, par l'emploi systématique des abaques de HULL, nous avons trouvé une possibilité d'interprétation dans le système hexagonal, conduisant aux valeurs suivantes :

$$a = 7,12 \text{ kX} \qquad c = 9,80 \text{ kX} \qquad c/a = 1,38$$

La densité calculée en plaçant 6 molécules dans la maille est de 2,27 g/cm^3 assez voisine de la valeur expérimentale.

Mais nous devons souligner que la recherche d'un système cristallin ainsi conduite est toujours incertaine, et le résultat donné ne doit être considéré que comme une première indication, devant nécessairement être vérifiée par des travaux ultérieurs. L'impossibilité de préparer des cristaux de ce corps nous a jusqu'ici privé du moyen de contrôle indispensable.

Propriétés chimiques : Ce corps possède une grande réactivité. Il se décompose rapidement à l'air, par action de l'humidité, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Jeté dans l'eau, l'attaque est rapide.

Etat actuel des connaissances

Nous terminerons ce paragraphe en groupant dans un tableau l'état actuel des connaissances sur les combinaisons ABS_2 des sulfures trivalents et des sulfures du groupe I de la classification périodique.

	Al	Ca	In	Cr	Fe	As	Sb	Bi
Li	hexag.	hexag.		?	monoclin	?	?	cub.
K	?	?	rhomb. (8)	rhomb. SCl_2I (6)	?	?	?	NaCl (24) (25)
Na	?	?			?	?	?	
Cu	quad. chalco. (3)	quad. chalco. (3)	quad. chalco. (3)	rhomb. (7)	quad. chalco (26)	?	?	?
Ag					monoc.	?	?	NaCl orthor. (27)

parmi les dérivés du césium et du rubidium, on ne connaît que $RbCrS_2$ probablement hexagonal.

Les structures pour lesquelles on connait la distribution des atomes dans le réseau sont soulignées.

DIAGRAMME Li Al S_2

Intensité	Distances 2ℓ.	d	log d.	Indices
m	23,8	4,955	0,695	002
m	35,3	3,357	0,526	111
f	36,6	3,240	0,5106	003
m	38,5	3,083	0,489	200
m	39,9	2,977	0,4738	201
ff	41,5	2,865	0,4571	103-112
mf	52,7	2,273	0,3566	104
f	61,6	1,959	0,2920	005
m	64,0	1,890	0,2765	213-302
mF	69,4	1,752	0,2435	221
f	73,9	1,654	0,2185	205
m	75,9	1,623	0,2076	312

Intensités m = moyenne f = faible F = forte

COMPOSES $M^{I}Al_5S_8$

-:-

1) Preuves chimiques et cristallographiques de l'existence de ce type de combinaison

a) Mise en évidence de cette combinaison.

C'est en préparant le compose $CuAlS_2$ récemment décrit par HAHN (3), dans le but de posséder un spectre de rayons X de reférence du type quadratique chalcopyrite, que nous avons découvert ces nouveaux composés. Nous avions en effet chauffe simultanément deux nacelles contenant des mélanges de cuivre et d'aluminium en limaille, dans les proportions 1Cu/1Al 1Cu/2Al. Le spectre de rayons X du produit de la première nacelle pouvait s'identifier avec $CuAlS_2$ suivant les indications données par HAHN (3); nous reproduisons ce spectre dans le tableau II. Le spectre du produit de la deuxieme nacelle correspondait à un mélange du corps précédent et d'un corps inconnu. Ce corps n'était pas du sulfure d'aluminium, pour lequel nous connaissons bien les spectres. Nous avons donc cherché à obtenir ce nouveau composé pur, et nous avons préparé dans ce but une série de produits correspondant aux rapports : 1 Cu/3 Al 1 Cu/4 Al 1 Cu/5 Al et 1 Cu/7 Al. Seul le spectre du troisième était celui d'un produit pur, exempt de $CuAlS_2$ ou de sulfure d'aluminium. Il était donc probable que la formule se situait vers Cu_2S 5 Al_2S_3 soit $CuAl_5S_8$.

b) Preuve structurale de cette combinaison.

Une formule aussi compliquée demandait une confirmation. Nous l'avons trouvée dans l'étude du spectre de rayons X. Celui-ci est reproduit dans le tableau III. Nous avons tout de suite observé qu'il pouvait s'interpréter dans le système cubique, avec un paramètre voisin de 10 $\mathring{A}$. Les indices observés sont ceux également rencontrés

dans les spinelles: les trois indices sont en effet simultanément tous impairs ou tous pairs.

Ce n'est pas la première fois que des composes de cette sorte sont observés. KORDES (9) a décrit en 1935 le spinelle $LiAl_5O_8$ et $LiFe_5O_8$,jusqu'ici cependant aucun sulfure de ce type n'a été signalé.

Réseau cristallin des spinelles -

Les spinelles ont pour formule générale AB_2X_4. Le réseau est cubique à faces centrées; chaque maille élémentaire contient 8 molécules, soit :

8 cations A
16 cations B
32 anions X

Les anions (oxygène ou soufre)sont nettement plus volumineux que les cations. Tout se passe comme s'ils étaient empilés les uns contre les autres, exactement comme des piles de boulets, leur assemblage présente une distribution cubique à faces centrées. Les petits cations A et B, vont, en première approximation, pouvoir se loger dans les espaces libres laissés entre les anions. Deux sortes d'interstices existent :

1) des interstices octaédriques, dans lesquels le cation se trouve entouré par 6 ions X placés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

2) des interstices tétraédriques,dans lesquels le cation est entouré par 4 atomes X, au sommet d'un tétraèdre régulier.

Il y a dans chaque maille 64 interstices tétraèdriques, et 32 interstices octaédriques. Tous ne peuvent être occupes simultanément, pour des raisons d'encombrement et pour des raisons de valences. Les cations présents vont donc se répartir parmi ces interstices, suivant une périodicité particulière à chaque corps, qui se manifestera par la présence d'un certain ensemble d'éléments de symetrie.

Dans le réseau des spinelles, les 8 cations A sont dans les interstices tétraédriques et les 16 cations B dans les interstices oc-

taédriques. Les seconds interstices étant plus grands que les premiers, les cations A doivent être logiquement plus petits que les cations B. L'experience montre que le contraire est très souvent réalisé.

Finalement, les positions de tous ces ions seront symbolisées par la notation suivante :

A: 8 atomes sur les positions f des tables internationales, soit 000; 1/4 1/4 1/4 répétés 4 fois sur les 4 sites du réseau cubique à faces centrées

B: 16 atomes sur les positions c:
5/8 5/8 5/8; 5/8 7/8 7/8; 7/8 5/8 7/8; 7/8 7/8 5/8 F.C.

X: 32 atomes sur les positions b.
uuu; $u\bar{u}\bar{u}$; $\bar{u}u\bar{u}$; $\bar{u}\bar{u}u$; 1/4-u 1/4-u 1/4-u ;
1/4-u u+1/4 u+1/4; u+1/4 1/4-u u+1/4; u+1/4 u+1/4 1/4-u F.C.

Le paramètre **u** qui sert à définir la position des anions possède la valeur u = 3/8 = 0,375 dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées compact, c'est-à-dire obtenu par empilement des anions les uns au contact des autres. La valeur observée expérimentalement est toujours un peu supérieure, très généralement voisine de 0,385. Il en résulte que les interstices tétraédriques sont légèrement dilatés, tandis que les interstices octaédriques sont légèrement comprimés.

Differents types de spinelles -

Tout ce qui a été décrit jusqu'ici concerne la structure dite normale (N) des spinelles. Il a été montré que les cations A et B tout en continuant à occuper les deux séries de positions ci-dessus peuvent présenter des répartitions différentes.

Dans la structure inverse (I), la moitié des cations B occupe toutes les positions tétraédriques, normalement remplies par les cations A. L'autre moitié des cations B se trouve sur les positions octaédriques avec les cations A. Ainsi une même série de positions

reçoit deux sortes de cations. Si les cations y présentaient une distribution régulière, une nouvelle périodicité se manifesterait dans le réseau, entraînant la présence de nouvelles réflexions sur le spectre de rayons X. Comme un tel phénomène n'a jamais été observé, on est conduit à admettre que leur distribution est désordonnée.

On a signalé des cas où les deux sortes de cations A et B sont répartis complètement au hasard sur les deux séries de sites tétraédriques et octaédriques. Finalement, ces différents types de structure seront symbolisés par les notations:

structure normale	A	B_2	X_4
structure inverse	B	AB	X_4
structure désordonnée	$(A_{1/3}B_{2/3})$	$(A_{2/3}B_{4/3})$	X_4
sites	tétraédriques	octaédriques	

Le tableau ci-contre reproduit l'état actuel de nos connaissances sur les spinelles soufrés. La structure inverse I y semble moins fréquente que parmi les spinelles oxygénés, on ne la rencontre que pour le spinelle Al $(CrAl)S_4$ et plusieurs spinelles d'indium. La structure désordonnée D ne s'observe probablement qu'avec le spinelle $MnIn_2S_4$, pour lequel les deux sortes d'ions Mn^{2+} et In^{3+} possèdent des rayons ioniques très voisins. Il semble que cette condition d'égalité des rayons soit nécessaire à la réalisation de ce désordre de répartition.

Les raisons qui président à la formation de ces différents types structuraux ne sont pas encore bien connues. Ce ne sont pas les dimensions relatives des cations qui interviennent, comme on pourrait s'y attendre d'après les différences de dimensions des interstices tétraédriques et octaédriques. Ce sont plus probablement les énergies.

Remarque -

En réalité, le phénomène ainsi décrit, avec la répartition des cations suivant les trois distributions normale, directe et désordonnée est probablement encore trop schématisé. On a tendance actuellement à considérer qu'entre les deux types extrêmes, normal et inverse, peut prendre place une infinité de structure intermédiaires, symbolisées par

$$(A_{1-x}\ B_x)\qquad (A_x\ B_{2-x})\qquad X_4$$

Elles sont caractérisées par le degré d'inversion x

x = 0 dans les spinelles normaux
x = 2/3 " " désordonnés
x = 1 " " inverses

On n'aurait qu'exceptionnellement les structures exactement normales ou inverses. Un certain désordre se presenterait toujours, dont la grandeur pourrait dépendre non seulement de la nature et de la dimension des cations, mais dans une certaine mesure des conditions de préparation. Il est possible de calculer le degré d'inversion d'après le rapport des intensités de deux raies du spectre de rayons X, telles que 400 et 220 qui sont les moins influencées par la valeur du paramètre u BERTAUT (11). Cependant les mesures d'intensité sont assez délicates à effectuer avec précision, les facteurs de diffusion ne sont pas bien connus, et les valeurs ainsi obtenues ne sont qu'approchées. Ce n'est que par l'étude approfondie de monocristaux que le problème pourra être résolu : on sait que ceux-ci sont assez difficiles à préparer et ces travaux sont particulièrement longs et délicats.

Structures des spinelles MAl_5S_8 -

Pour passer de la formule des spinelles AB_2S_4 à celle de nos composés MAl_5S_8 , il faut admettre que le réseau des anions (X=S) reste le même dans les deux cas. Il y aura donc 4 molécules MAl_5S_8

TYPES STRUCTURAUX DES SPINELLES SOUFRES

	Composés	a	u (x)	Types	Références
Al	Zn Al_2S_4	9,968 Å	0,384	N	Hahn et Franck (4)
	Cr Al_2S_4		0,385	I	Flahaut et collaborateurs, à paraître
	Cu Al_5S_8	9,936 "	0,385	D	Thèse Ourmitchi
	Li Al_5S_8	9,976 "	0,385	N	
	Ag Al_5S_8	10,032 "	0,385	N	
In	In_2S_3	10,72 Å	0,386		Hahn et Klingler (14)
	Ca In_2S_4	10,774 Å	-	N	Hahn et Klingler (15)
	Cd In_2S_4	10,797 Å	0,386	N ?	
	Co In_2S_4	10,559 Å	-	I	
	Fe In_2S_4	10,598 Å	0,384	I	
	Hg In_2S_4	10,812 Å	0,388	N	
	Mg In_2S_4	10,687 Å	0,384	T	
	Mn In_2S_4	10,694 Å	0,384	D	
	Ni In_2S_4	10,464 Å	-	I	
Ti^{III}	Cu Ti_2S_4	9,860 kX	-	N	Hahn et Harder (16)
V^{III}	Cu V_2S_4	9,804 kX	0,384	N	Hahn, de Lorent et Harder (17)
Cr^{III}	Cd Cr_2S_4	10,190 kX	0,375	N	L. Passerini et Baccareda (18)
	Mn Cr_2S_4	10,045 kX	?(xx)	?(xx)	
	Zn Cr_2S_4	9,92 kX	-	N	G.Natta et Passerini(19)
	Cu Cr_2S_4	9,610 kX	0,381	N	Hahn, de Lorent et Harder (17)
	Co Cr_2S_4	9,91 Å	?(xx)	?(xx)	H. Hahn (20)
	Fe Cr_2S_4	9,97 Å	?(xx)	?(xx)	
	Hg Cr_2S_4	10,260 Å	0,392	N	
Co^{III}	Co_3S_4	9,36 kX			Natta et Passerini (22)
	Co_2S_3	9,44 Å			Buerger et Robinson (21)
	Cu Co_2S_4	9,458			
Ni^{III}	Ni_3S_4 (polydémite)	9,457	0,385		Natta et Passerini (22)
	Fe Ni_2S_4	9,445 kX			

(x) il s'agit des valeurs utilisées pour le calcul.
(xx) les facteurs de diffusion des deux métaux constituant ces spinelles sont trop voisins pour permettre le calcul du type structural.

par maille, avec 4 cations M et 20 cations Al. Nous remarquerons que le nombre des cations est au total, le même dans les deux cas et égal à 24. Il faut donc envisager que les cations continuent à occuper les mêmes positions caractéristiques des spinelles, mais avec une répartition différente sur les deux séries de positions.

Finalement, nous pouvons ici aussi imaginer divers types de structures suivant la répartition des cations sur les divers sites possibles :

structure directe $(M_{1/2}Al_{1/2})$ Al_2 S_1

structure inverse Al $(M_{1/2}Al_{3/2})$ S_1

structure désordonnée $(M_{1/3}Al_{5/3})$ $(M_{2/3}Al_{10/3})$ S_8

EN RESUME -

Le problème structural se présente pour nous sous l'aspect suivant : il est nécessaire de confirmer les formules que nous proposons pour ces nouveaux composés. Cette confirmation peut être obtenue par le calcul des intensités des raies des spectres de rayons X. Dans ce calcul nous connaissons les positions générales des atomes, mais :

a) la position des ions soufre fait intervenir un paramètre dont la valeur peut être comprise entre 0,375 et 0,395

b) la répartition des cations sur les sites octaédriques et tétraédriques est inconnue.

L'expérience nous a montré que le moyen le plus simple d'aborder ce problème était :

a) de calculer pour une valeur arbitraire de u (nous avons toujours pris u = 0,375) les intensités dans les deux possibilités : normale et inverse. Les intensités relatives des raies présentent des différences suffisantes pour pouvoir, par comparaison avec les intensités mesurées, déterminer le type des structures.

b) Connaissant le type structural, de calculer à nouveau les intensités pour u = 0,385 et u = 0,395. Une nouvelle comparaison avec les intensités mesurées permet de choisir entre les trois valeurs de u. Il est impossible de prétendre à une plus grande précision.

HUBER (12) dans sa thèse de doctorat ès sciences, toute entière consacrée à la structure du spinelle $MgGa_2O_4$ qu'il a étudié par diffraction aux rayons X rigoureusement monochromatiques dans un monocristal, ne donne pas pour u une précision supérieure à $\pm$ 0,007.

Les calculs et les diagrammes représentant les intensités des diverses raies sont rassemblés en appendice à la fin de notre travail. Voici les résultats obtenus :

1) les spinelles $AgAl_5S_8$ et $LiAl_5S_8$ possèdent la structure normale, les intensités étant en accord avec les valeurs expérimentales pour u = 0,385.

2) Les intensités observées pour le spinelle $CuAl_5S_8$ ne concordent pas exactement avec celles calculées dans les deux possibilités structurales, normale et inverse. Nous avons du, pour nous en assurer, calculer ces intensités pour les diverses valeurs de u. Nous avons alors refait ces calculs pour une structure désordonnée: l'accord devient alors tout à fait satisfaisant, avec u = 0,385. On peut observer que les rayons ioniques du cuivre et de l'aluminium possèdent des valeurs voisines, qui permettent de comprendre un tel désordre de répartition.

Cu^+ 0,58 A Al^{3+} 0,55 A

Les rayons ioniques du lithium et de l'argent ont des valeurs nettement plus grandes :

Li^+ 0,70 A Ag^+ 0,97 A

2) Monographie des Composés $M^{I}Al_5S_8$

Préparation - La préparation de ces composés est simple. L'aluminium et le cuivre sont toujours utilisés sous forme de limaille. Le mélange des deux métaux, pris en proportions voulues, est

chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, à une température constante pouvant aller de 900°C à 1400°C suivant les essais.

L'argent est le plus souvent employé sous forme de sulfure Ag_2S, obtenu en chauffant de petits granules d'argent dans l'hydrogène sulfuré vers 900°C. Dans quelques essais le lithium a été utilisé sous forme métallique; étant donné en effet la forte proportion d'aluminium par rapport au lithium, l'action corrosive de ce dernier sur les parois de la nacelle ou du creuset est très limitée. Nous avons cependant préféré employer un mélange en proportions voulues de sulfure Li_2S et d'aluminium. Le mélange est traité par l'hydrogène sulfuré aux mêmes températures que ci-dessus. Dans tous les cas les creusets et nacelles sont en graphite.

Produits obtenus -

a) $LiAl_5S_8$

Nous avons constaté que suivant la température de préparation l'aspect et le spectre de rayons X de $LiAl_5S_8$ sont différents.

a) aux températures inférieures à 1200°C, le produit blanc obtenu se présente en cristaux confus, enchevêtrés, sans plan de clivage net . Le spectre de rayons X est cubique du type spinelle. La composition chimique correspond sensiblement à la formule $LiAl_5S_8$

	S%	Li%	Al%
	63,89	1,71	32,66
théorie	64,40	1,74	33,85

b) Lorsque la préparation est conduite à température supérieure à 1200°C, ou lorsqu'on chauffe le précédent produit vers 1350°C, on obtient un produit d'aspect très différent. Il est cristallisé en fines lamelles brillantes, facilement clivables parallèlement à elles-mêmes et difficiles à réduire en poudre au mortier, car elles se placent parallèlement à la surface du pilon qui glisse sur elles. Le spectre de rayons X est identique à celui décrit pour les composés $MnAl_2S_4$, $MgAl_2S_4$ et $FeAl_2S_4$ par FLAHAUT (1). La maille est donc

rhomboédrique. La disposition des atomes n'a pas encore été décrite. On notera le caractère remarquable de cette substance, qui sous ses deux formes cristallines, possède des structures se rattachant à deux types classiques correspondants à des formules générales MAl_2S_4. L'analyse est ici aussi en accord avec la composition théorique.

S% 63,12 Al% 32,56 Li% 1,33

Les paramètres cristallins, les densités calculées et mesurées ont les valeurs suivantes :

$LiAl_5S_8$ α a = 9,976 $\pm$ 0,007 kX

Cette valeur a été obtenue à l'aide d'un diagramme de poudre étalonnée par le spectre du cuivre; le film est monté à l'envers de façon à mesurer l'écartement $\lambda - 2\ell$ des raies d'indices élevés (λ est le périmètre de la chambre et 2ℓ la distance habituellement mesurée sur les diagrammes Debye-Scherrer). On a ainsi une bonne précision.

d_{th} = 2,65 g/cm^3 (avec 4 molécules $LiAl_5S_8$ par maille)

d_4^c = 2,49

Son point de fusion est de 1460°C. Il a été déterminé en faisant monter très rapidement la température du four. Le produit fondu appartient à la forme β .

$LiAl_5S_8$ β dans la représentation hexagonale

a_h = 3,61 kX c_h = 35,2 kX c_h/a_h = 9,75

dans la représentation rhomboédrique a_r = 11,92 kX

α = 17°26' avec trois molécules par maille hexagonale ou 1 molécule par maille rhomboédrique on calcule d = 2,49 g/cm^3. La densité mesurée est ici de 2,32-2,36.

L'aspect cristallin en fine lamelle est lié à cette structure caractérisée par un paramètre c très grand. Les lamelles correspondent aux plans de base dans la notation hexagonale (faces P). Par suite

de la très grande période le long de l'axe c, les forces de liaison correspondantes sont faibles et il existe par conséquent un clivage facile perpendiculairement à cet axe. Tous les corps cristallisant dans ce système possèdent cette propriété.

Le point de fusion de cette forme paraît supérieur à celui de la forme spinelle. Mais à ces températures la volatilisation devient trop importante et rend la détermination impossible.

Ce produit est très altérable à l'humidité atmosphérique. Il ne peut être maintenu à l'air, et il doit être introduit rapidement dans de petits tubes de pyrex scellés pour effectuer les spectres de rayons X.

DIAGRAMME $LiAl_5S_8$ (forme de Haute Température)

Intensités	Distance 2 ℓ	Distances d	log d	Indices hexagonaux
Valeurs difficilement appréciables.	30,2	3,9144	0,5926	009
	38,4	3,0909	0,4901	102
	41,8	2,8450	0,4541	105
	44,9	2,6537	0,4239	107
	46,7	2,5547	0,4074	108
	67,2	1,8053	0,2565	110
	69,8	1,7425	0,2413	
	74,3	1,6447	0,2162	119

b) $CuAl_5S_8$

Quelle que soit la température de préparation 900°C à 1400°C, ce composé est toujours obtenu sous la forme cubique du type spinelle. C'est une masse bien cristallisée, jaune d'or. On a trouvé à l'analyse :

	S%	57,42	Al%	30,20	Cu% 13,73
théorie		56,39		29,64	13,97

Il ne s'altère que très lentement à l'humidité atmosphérique et peut être manipulé à l'air sans précaution spéciale. Son diagramme de rayons X, étalonné comme celui du lithium, conduit à la valeur : $a = 9,936 \pm 0,004$ kX d'où la densité théorique de 3,06 g/cm^3. La valeur mesurée est très voisine : 3,01. Le point de fusion est de 1600°C. Malgré la brièveté de la détermination, on observe au cours de cet essai une vaporisation de 13%.

DIAGRAMME $Cu\ Al_5S_8$ (type spinelle)

Intensités	Distance 2..	d	Nombres proportionnels	Indices	Paramètre
f	20,1	5,8611	3	111	
m	33,5	3,5341	8	220	
F	39,6	2,9992	11	311	
F	41,3	2,8787	12	222	
FF	47,9	2,4925	16	400	
f	59,3	2,0312	24	422	
m	63,0	1,9181	27	511-333	
FF	69,0	1,7614	32	440	
ff	78,1	1,5713	40	620	
f	81,1	1,5186	43	533	9,957
mf	82,2	1,5000	44	622	9,950
m	86,2	1,4375	48	444	9,959
ff	89,2	1,3945	51	711-551	9,958
f	94,2	1,3293	56	642	9,947
m	97,0	1,2961	59	731-553	9,955
m	101,8	1,2437	64	800	9,950

c) $AgAl_5S_8$

Comme le précédent, ce composé n'existe que sous une seule forme cristalline cubique de type spinelle. On a :

$$a = 10,032 \pm 0,004 \qquad d = 3,26 \text{ g/cm}^3 \qquad D = 3,19$$

c'est un produit blanc, de cristallisation confuse, peu sensible à l'humidité atmosphérique.

c) Propriétés chimiques

L'eau froide attaque $LiAl_5S_8$, avec dégagement rapide d'hydrogène sulfuré et précipitation d'alumine. Tous les acides, même dilués, attaquent facilement ces trois combinaisons.

-:-

COMPOSES $M^{II}Al_2S_4$

-:-

Nous ne traiterons ici que les travaux que nous avons effectué avec l'étain et le plomb.

I°- Etude bibliographique

Aucune indication n'a été relevée concernant des combinaisons possibles de sulfure d'étain avec Al_2S_3. Nos essais n'ont pas été couronnés de succès.

Le système $PbS-Al_2S_3$ a fait l'objet des travaux de MONSELINE et SCACCABAROZZI (13). L'analyse thermique leur a révélé la présence de deux combinaisons :

$PbS.Al_2S_3$ fondant à 860°C, de densité 4,431

$2PbS.Al_2S_3$ fondant à 751°C, de densité 5,886

En 1952, J. FLAHAUT (1) a décrit le composé $PbS.Al_2S_3$, obtenu sous forme de cristaux jaunes, de densité 4,17. Sur la seule observation du diagramme de poudre, le spectre a été interprété dans le système quadratique, avec

$a = 5{,}160$ kX ou 5,170 A $\quad c = ax\ 2/\sqrt{3} = 5{,}957$ kX ou 5,969 A.

$c/a = 2/\sqrt{3} = 1{,}155$.

En plaçant une molécule dans la maille, de volume $V = a^2c = a^3\ 2/\sqrt{3}$ soit $159{,}57.10^{-24}\ cm^3$, la densité calculée est manifestement faible $d = 4{,}05$.

Remarques sur les données de la bibliographie

Nous avons constaté que le spectre de rayons X présente diverses particularités qui nous ont conduit à reprendre cette étude. Il est

en effet possible d'attribuer aux raies observées d'autres indices conduisant à des mailles différentes (voir tableau p.43)

a) maille quadratique, de même paramètre a, mais de paramètre c deux fois plus petit. C'est la plus petite maille quadratique susceptible d'être construite d'après le diagramme de poudre: tous les indices possibles du système quadratique y figurent. Cette représentation avait été rejetée, car elle ne peut contenir qu'un nombre fractionnaire de molécules. Son volume vaut $a^3/\sqrt{3}$.

b) maille hexagonale, de paramètre a_h et c_h tels que :

$a_h = c = 5,957$ kX $\quad c_h = a = 5,160$ kX d'où $c_h/a_h = \sqrt{3}/2 = 0,866$.

C'est, comme la précédente, la plus petite maille susceptible d'être construite dans ce système. Son volume $v = a_h^2 c_h \sqrt{3}/2 = a^3 2/\sqrt{3}$ est le même que celui de la première représentation quadratique et conduit donc à la même densité $d = 4,05$ g/cm^3.

Les rapports existant entre ces paramètres trouvent leur origine dans le fait que la suite des termes $1/d^2$ (inverses des carrés des distances interréticulaires) est proportionnelle à la suite des nombres entiers. Ceci serait caractéristique du système cubique si les nombres 7,15,23,28,31,39 étaient absents de cette liste; mais quel que soit le coefficient de proportionnalité employé ici, on retrouve toujours certains de ces nombres interdits.

Le problème tel qu'il se présente est le suivant : le sulfure d'aluminium se combine avec le sulfure de plomb en formant une ou plusieurs combinaisons, que nous désignerons de façon générale par $nPbS$, mAl_2S_3, n et m devant être des nombres entiers. Chaque maille élémentaire ne peut contenir, en principe, qu'un nombre entier de ces molécules. Or la maille trouvée est très petite on ne peut y introduire que la molécule de formule la plus simple avec $n = m = 1$ mais même dans ce cas la densité calculée paraît trop faible. Deux hypothèses se présentent alors :

- Dans la première le spectre de rayons X pourrait présenter

DIAGRAMME DE POUDRE $Pb\ Al_2S_4$ (d'après les travaux de J. FLAHAUT)

N° des raies	Nombres Proportionnels	Système quadratique simple : indices	Système hexagonal simple : indices
A	1	100	100 - 001
B	2	110	101
C	3	001	110
D	4	200	200 - 111 - 002
E	5	111 - 210	201 - 102
F	7	201	210 - 112
G	8	211 - 220	211 - 202
H	9	300	300 - 003
I	10	310	301 - 103
J	11	211	212
K	12	002 - 301	220 - 113
L	13	102 - 311 - 320	310 - 221 - 302- 203 -
M	14	112	311 -
N		202 - 321 - 400	213 - 222 - 400 004
O		212 - 410	104 - 401 - 312
P		330 -	303
Q		401	114 - 320

d'autres raies, très faibles et donc difficiles ou impossibles à voir sur le diagramme de Debye-Scherrer. L'existence de ces raies conduirait vraisemblablement à une maille plus grande. Un fait analogue a été observé dans notre laboratoire, au sujet du sulfure double de silicium et de plomb Pb_2SiS_4, pour lequel la maille déduite du spectre de poudre possède un paramètre c 4 fois plus petit que celle déduite des diagrammes de cristal tournant: on observe en effet que toutes les taches des strates 00 ℓ avec $\ell = 4N$ sont intenses, tandis que celles des autres sont à peine visibles. Les taches intenses correspondent à la diffraction des rayons X par les plans cristallins contenant des atomes de plomb, et la maille déduite de ces taches intenses doit donc nécessairement contenir 1 ou plusieurs atomes de plomb; les taches faibles ne font que multiplier ce volume par un nombre entier, par suite d'une distribution particulière des atomes légers. On voit donc que, même dans cette hypothèse, on retrouve les conclusions initiales, puisque la plus petite maille devrait contenir 1 atome de plomb, soit une molécule $PbAl_2S_4$, ce qui ne nous semble pas correspondre à la réalité.

L'autre hypothèse consiste à admettre que la structure du sulfure double d'aluminium et de plomb pourrait se rattacher, comme celles des composés MAl_5S_8, à une structure correspondant à une formule générale différente. Il y aurait une distribution désordonnée des cations, entraînant un nombre fractionnaire de molécules par maille. Ceci ne peut être démontré que si l'on connaît le type structural correspondant au remplissage complet des divers sites cristallins. Nous n'avons malheureusement pas pu retrouver ce type cristallographique dans des composés de formule générale différents.

2°-Préparation -

Les sulfures doubles contenant ces métaux ne peuvent être préparés en chauffant les métaux dans un courant d'hydrogène sulfuré. En effet, à la température nécessaire pour réaliser la sulfuration de l'aluminium (supérieure à 800°C), les sulfures de plomb et d'étain, qui possèdent des tensions de vapeurs élevées, sont entraînés par le

courant gazeux et vont se condenser dans les parties froides de l'appareil: on ne peut donc obtenir ainsi de produits bien définis.

La seule methode possible consiste à chauffer dans un tube de silice scellé sous vide, un mélange en proportion convenable d'aluminium et de plomb ou d'étain additionné de la quantité exactement calculée de soufre pour la composition MS, nAl_2S_3. On commence par maintenir le tube vers 600°C, pendant 48 heures environ, pour que le soufre se combine aux deux métaux, puis lorsqu'il n'y a plus de soufre libre, on fait monter lentement la température jusqu'à obtenir la fusion de la masse, vers 1000°C.

Nous avons avec chacun de ces métaux, préparé des mélanges correspondant aux formules :

2 MS. Al_2S_3 soit $M_2Al_2S_5$

MS. Al_2S_3 MAl_2S_4

MS. $2Al_2S_3$ MAl_4S_7

Les produits obtenus sont très homogènes, mais vitreux, la densité du produit suivant de plomb et aluminium ($PbAl_2S_4$) a donné $d_4^\circ = 4,28$, le pourcentage de soufre est le suivant : 31,54 (théorie 32,93 %)

-:-

CONCLUSIONS

-:-

Nous avons effectué systématiquement l'étude des combinaisons du sulfure d'aluminium avec différents sulfures métalliques.

Lorsque les sulfures constituants ne sont pas volatils, nous préparons ces combinaisons en chauffant un mélange d'aluminium et d'un autre métal à des températures allant de 1200°C à 1400°C dans un courant d'hydrogène sulfuré. Lorsque l'un des sulfures constituants est volatil (ZnS, CdS, PbS) nous réalisons la combinaison du soufre, en quantité calculée, avec les deux autres métaux, ou avec l'aluminium et le sulfure du second métal, dans un tube de silice scellé sous vide, d'abord à 600°C puis à 900°C-1000°C.

Nos essais sont rassemblés ci-dessus :

Li_2S · 2 combinaisons $LiAlS_2$ et $LiAl_5S_8$

K_2S)
(une combinaison de forme non déterminée
Na_2S)

Cu_2S 2 combinaisons $CuAlS_2$ (déjà connue) et $CuAl_5S_8$

Ag_2S 2 combinaisons $AgAlS_2$ (" ") et $AgAl_5S_8$

Tl_2S · probablement une combinaison

CdS 1 combinaison CdS; Al_2S_3

PbS 2 combinaisons déjà connues $PbAl_2S_4$

SiS_2 pas de combinaisons

ZrS_2 " " "

US_2 une combinaison de formule inconnue.

Nos travaux ont porté spécialement sur les composés suivants : $LiAlS_2$ obtenu sous forme d'une masse fondue blanchâtre, mal cristallisée très altérable à l'humidité atmosphérique, instantanément détruit par l'eau froide. La densité est de 2,15. Son spectre de poudre paraît s'interpréter dans le système hexagonal avec a = 7,12 c = 9,80 kX c/a = 1,38, densité calculée 2,27 g/cm^3.

$LiAl_5S_8$ - Ce composé existe sous deux formes cristallines distinctes suivant la température de la préparation :

α - forme de basse température, lorsque la préparation est conduite au-dessous de 1200°C. Masse blanche cristallisée, ayant un spectre caractéristique des spinelles, avec a = 9,976 $\pm$ 0,007 kX. densité calculée (avec 4 molécules par maille) : 2,65 g/cm^3
densité mesurée d = 2,49.

β - forme de haute température. Masse blanche cristallisée en fines lamelles blanches, très facilement clivables, ayant un spectre de rayons X de même type que $MnAl_2S_4$, rhomboédrique
a = 11,92 kX α = 17°26'
densité calculée (avec 1 molécule par maille) : 2,49 g/cm^3
densité mesurée d = 2,32 - 2,36.

Le passage de la première à la seconde forme s'observe directement par chauffage vers 1350°C. Sous ses deux formes, $LiAl_5S_8$ est très altérable à l'humidité atmosphérique, et rapidement détruit par l'eau froide.

$CuAl_5S_8$ - Quelle que soit la température de préparation, ce composé ne présente qu'une seule forme cristalline, de type spinelle, avec a = 9,936 $\pm$ 0,004 kX. Densité calculée 3,06 g/cm^3, densité mesurée 3,01.

C'est un produit jaune d'or, bien cristallisé, peu altérable à l'air et au contact de l'eau, facilement attaqué par les acides.

$AgAl_5S_8$ - Une seule forme, du type spinelle, avec a = 10,032 $\pm$ 0,004 kX densité calculée 3,26 g/cm^3, densité mesurée

3,19 produit blanc, mal cristallisé, peu altérable à l'air.

La découverte des composés du type spinelle est intéressante car on ne connaît jusqu'ici que deux combinaisons de cette formule appartenant au type cristallographique des spinelles, et parmi les oxydes seulement : $LiAl_5O_8$ et $LiFe_5O_8$. Pour démontrer la réalité de ces nouveaux spinelles une étude cristallographique approfondie a été effectuée, au cours de laquelle les intensités des raies des spectres de rayons X ont été calculées pour diverses hypothèses structurales. Dans la structure des spinelles, la position des anions fait intervenir un paramètre u, dont la valeur idéale pour un empilement compact est de 0,375, mais qui présente le plus souvent une valeur un peu supérieure. La valeur u = 0,385 est en meilleur accord avec des résultats expérimentaux que u = 0,375. Il n'a pas été possible de préciser davantage.

On sait d'autre part que dans les spinelles AB_2S_4, les cations A^{II} et B^{III} sont disposés dans deux séries de sites tétraédriques et octaédriques, avec plusieurs possibilités de distribution. La structure est normale lorsque les cations A^{II} occupent tous les sites tétraédriques, et les cations B^{III} les sites octaédriques; elle est inverse lorsque la moitié des cations B^{III} occupe tous les sites tétraédriques, les sites octaédriques étant remplis par le restant des cations B^{III} et les cations A^{II} disposés au hasard. En plus de ces cas extrêmes des dispositions intermédiaires peuvent être observées, en particulier lorsque les deux sortes de cations sont distribuées au hasard sur tous les sites possibles. Les calculs d'intensité montrent que pour les sulfures étudiés ici, la structure directe est réalisée

$$(M^{I}Al) \quad (Al)_4 \quad S_8$$

avec M^{I} = Ag ou Li. Dans ce cas il faut évidemment admettre que les cations monovalents et le cinquième des ions Al^{3+} sont distribués au hasard sur tous les sites tétraédriques. Avec le spinelle de cuivre les intensités observées ne sont pas compatibles avec les structures directes ou inverses, mais avec une structure intermédiaire. Effectivement on trouve un bon accord, dans l'hypothèse d'une répartition

complètement désordonnée des deux cations sur les deux séries de sites $(Cu_{1/3}Al_{5/3})$ $(Cu_{2/3}Al_{10/3})$ S_8

Cette possibilité n'est rencontrée habituellement que lorsque les deux séries présentent des rayons voisins; c'est précisément le cas des ions Cu^+ et Al^{3+}.

$PbAl_2S_4$ - Nous avons préparé ce produit, mais l'étude aux rayons X ne nous a rien apporté, ce composé est en effet vitreux dans les conditions où nous l'avons préparé.

-:-

APPENDICE

-:-

Nous indiquerons dans ce paragraphe, les diverses étapes du calcul qui a conduit à démontrer que les composés de formule MAl_5S_8 que nous avons préparés sont bien du type spinelle.

Ces calculs ont été effectués par Monsieur FLAHAUT pour les raies d'un diagramme de poudre type Debye-Scherrer.

La formule qui a été utilisée est la suivante :

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \times \Delta p \times p \times F^2$$

ou : I est l'intensité totale d'une raie

θ est l'angle de Bragg. Le facteur $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ tient compte de la polarisation du faisceau réfléchi.

Δp est le facteur d'absorption, négligeable dans ce cas là

p est le nombre de plans hkl équivalents.

F est le facteur de structure qui dépend du type d'atome dans la maille et de leurs positions relatives.

La formule générale est la suivante :

$$F^2 = \left[\sum_n f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + \ell z_n)\right]^2 + \left[\sum_n f_n \sin 2\pi (hx_n + ky_n + \ell z_n)\right]^2$$

ou f_n est le facteur de diffusion d'un atome de coordonnée x_n , y_n , et z_n - on fait la somme $\sum_n$ pour tous les atomes de la maille.

Les spinelles appartiennent au système cubique, le groupe de recouvrement est O_h^7 ou Fd 3m. Le facteur de structure F pour ce groupe pour les 192 positions générales possibles est :

2 termes A et B $\quad A = F. \cos 2\pi \frac{h + k + \ell}{8}$

$$B = F. \sin 2\pi \frac{h + k + \ell}{8}$$

$$F = 32 \cos 2\pi \frac{h - k}{4} \cos 2\pi \frac{k - \ell}{4} \cos 2\pi \frac{\ell - k}{4} \left[\cos 2\pi \frac{h + k + \ell}{8}\right.$$
$$(\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi \ell z + \cos 2\pi kx \cos 2\pi \ell y \cos 2\pi hz$$
$$+ \cos 2\pi \ell x \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz + \cos 2\pi kx \cos 2\pi hy \cos 2\pi \ell z$$
$$+ \cos 2\pi \ell x \cos 2\pi ky \cos 2\pi hz + \cos 2\pi hx \cos 2\pi \ell y \cos 2\pi kz)$$
$$- \left[\sin 2\pi \frac{h + k + \ell}{8} (\sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi \ell z + \sin 2\pi kx\right.$$
$$\sin 2\pi \ell y \sin 2\pi hz + \sin 2\pi \ell x \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz + \sin 2\pi$$
$$kx \sin 2\pi hy \sin 2\pi \ell z + \sin 2\pi \ell x \sin 2\pi ky \sin 2\pi hz + \sin$$
$$2\pi hx \sin 2\pi \ell y \sin 2\pi kz)\Big]$$

Les positions des atomes ont été décrites par ailleurs, signalons simplement que ce facteur est à diviser par 6 pour les 32 atomes de soufre, par 12 pour les 16 atomes métalliques et par 24 pour les 8 autres atomes. Les tableaux suivants reproduisent tous les calculs.

-:-

FACTEURS DE STRUCTURE avec : 32 atomes S, 16 atomes R, 8 atomes M — S,R, M étant les facteurs de diffusion

Indices	Calcul général	u = 0,375	u = 0,385	u = 0,395
111	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M-8R+16\sqrt{2}S\ (\cos^3 2\pi u+\sin^3 2\pi u)$	$4\sqrt{2}M-8R$	$4\sqrt{2}M-8R-3,002S$	$4\sqrt{2}M-8R-5,946S$
220	$A = 8M+32\cos^2 4\pi uS$	$8M$	$8M+0,0156\ S.32$	$8M+0,0620\ S.32$
311	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M+8R+16\sqrt{2}S$ x $(\cos 6\pi u\cos^2 2\pi u - \sin 6\pi u \sin^2 2\pi u)$	$4\sqrt{2}M+8R$	$4\sqrt{2}M+8R-1,03\ S$	$4\sqrt{2}M+8R-2,19\ S$
222	$B = -16R-32\sin^3 4\pi u.S$	$-16R+32\ S$	$-16R+31,23\ S$	$-16R+29,12\ S$
400	$A = 8M-16R+32\cos 8\pi u.S$	$8M-16R-32\ S$	$8M-16R-31,01\ S$	$8M-16R-28,04\ S$
331	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M-8R+16\sqrt{2}S$ x $(\cos^2 6\pi u\cos^2\pi u+\sin^2 6\pi u \sin 2\pi u)$	$4\sqrt{2}M-8R$	$4\sqrt{2}M\ 1-8R+4,873\ S$	$4\sqrt{2}M-8R+8,864\ S$
422	$A = 8M$	$8M$	$8M$	$8M$
333	$4\sqrt{2}M+8R+16\sqrt{2}S\ (\cos^3 6\pi u-\sin^3 6\pi u)$	$4\sqrt{2}M+8R$	$4\sqrt{2}M+8R-8,781\ S$	$4\sqrt{2}M+8R-16,08\ S$
511	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M+8R+16\sqrt{2}S$ x $(\cos 10\pi u\cos^2 2\pi u+\sin 10\pi u \sin^2 2\pi u$	$4\sqrt{2}M+8R$	$4\sqrt{2}M+8R+6,855\ S$	$4\sqrt{2}M+8R+12,62\ S$
440	$A = 8M+32\ S\cos^2 8\pi u+16R$	$8M+16R+32\ S$	$8M+16R+8,639\ S$	$8M+16R+7,065\ S$
531	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M-8R+16\sqrt{2}S$ x $(\cos 10\pi u\cos 6\pi u\cos 2\pi u-\sin 10\pi u \sin 6\pi u \sin 2\pi u)$	$4\sqrt{2}M-8R$	$4\sqrt{2}M-8R-2,877\ S$	$4\sqrt{2}M-8R-5,020\ S$
442	$B = -32(\sin^2 8\pi u-\sin 4\pi u)$	0	$+\ 0,06136\ S$	$+\ 6,225\ S$
620	$A = 8M+32\ S\cos 12\pi u\cos 4\pi u$	$8M$	$8M-1,472\ S$	$8M-5,448\ S$

Indices	Calcul général	u = 0,375	u = 0,385	u = 0,395
533	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M+8R+16\sqrt{2}S$ x $(\cos^2 10\pi u \cos^2 6\pi u - \sin^2 10\pi u \sin^2 6\pi u)$	$4\sqrt{2}M+8R$	$4\sqrt{2}M+8R$ $+0,658$ S	$4\sqrt{2}M+8R+0,543$ S
622	$16R-32S \sin 12\pi u \sin^2 4\pi u$	$16R-32$ S	$16R-32Sx0,915$	$16R-32Sx0,624$
444	$A = 8M-16R+32 \cos^3 8\pi u.S$	$8M-16R-32$ S	$8M-16R-32$ S x(-0,910)	$8M-16R-21,53$ S
711	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M-8R+16\sqrt{2}$ S x $(\cos 14\pi u \cos^2 2\pi u - \sin 14\pi u \sin^2 2\pi u)$	$4\sqrt{2}M-8R$	$4\sqrt{2}M-8R+5,00$ S	$4\sqrt{2}M-8R+9,787$ S
551	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M-8R+16\sqrt{2}S$ x $(\cos^2 10\pi u \cos 2\pi u + \sin^2 10\pi u \sin 2\pi u)$	$4\sqrt{2}M-8R$	$4\sqrt{2}M-8R-10,39$ S	$4\sqrt{2}M-8R-17,11$ S
642	$A = 8M+32 \cos 12\pi u \cos 8\pi u - \cos 4\pi u$	$8M$	$8M+0,0446x32xS$	$8M+4,774$ S
731	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M+8R+16\sqrt{2}S$ x $(\cos 14\pi u \cos 6\pi u \cos 2\pi u + \sin 14\pi u \sin 6\pi u \sin 2\pi u)$	$4\sqrt{2}M+8R$	$4\sqrt{2}M+8R-8,414$ S	$4\sqrt{2}M+8R-19,35$ S
553	$\sqrt{A^2+B^2} = 4\sqrt{2}M+8R+16\sqrt{2}S$ x $(\cos^2 10\pi u \cos 6\pi u - \sin^2 10\pi u \sin 6\pi u)$	$4\sqrt{2}M+8R$	$4\sqrt{2}M+8R+6,24$ S	$4\sqrt{2}M+8R+8,26$ S
300	$-8M+16R+32S \cos 16\pi u$	$8M+16R+32$ S	$8M+16R+28,04$ S	$8M+16R+17,15$ S

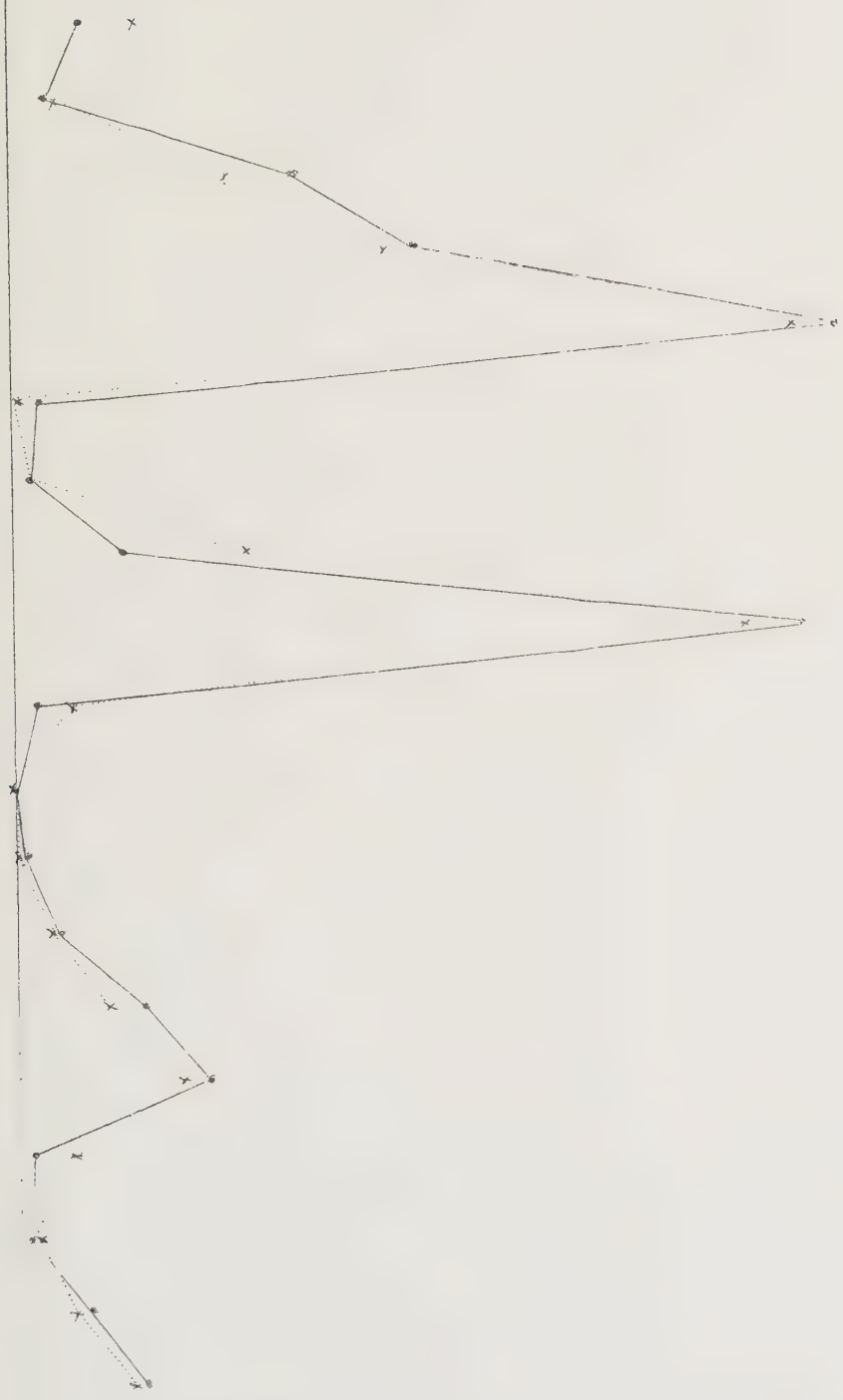
SPINELLES SOUFRES: CALCUL DE θ et de d POUR UN PARAMETRE a = 10 Å

Ce calcul servira à tous les spinelles étudiés, le paramètre étant suffisamment voisin de 10 Å, et l'écart n'entraînant qu'une erreur négligeable pour tout le calcul.

Indices	d	$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d}$	θ	$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2d}$	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}$	p	$px\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}$
111	5,774	0,1331	7°,65	0,0866	110,0	8	880
220	3,536	0,2174	12°,55	0,1414	39,49	12	473,9
300	3,333	0,2306	13°,33	0,1500	34,76	6	208,6
311	3,015	0,2550	14°,77	0,1659	27,92	24	670,1
222	2,886	0,2664	15°,45	0,1733	25,38	8	203,0
400	2,500	0,3176	17°,92	0,2001	18,40	6	110,4
331	2,294	0,3351	19°,58	0,2180	16,13	24	387,1
422	2,041	0,3766	22°,13	0,2450	11,50	24	276,0
333)						8	80,2
(	1,925	0,3993	23°,53	0,2597	10,02		
511)						24	240,5
440	1,768	0,4348	25°,77	0,2828	8,148	12	97,8
531	1,690	0,4549	27°,05	0,2959	7,296	48	350,2
442)						6	42,4
(	1,6667	0,4611	27°,43	0,2999	7,068		
600)						24	169,6
620	1,581	0,4862	29°,08	0,3162	6,192	24	148,6
533	1,525	0,5041	30°,27	0,3279	5,659	24	135,8
622	1,508	0,5097	30°,65	0,3315	5,504	24	132,1
444	1,443	0,5327	32°,18	0,3465	4,946	8	39,6
711)						24	110,3
(	1,400	0,5491	33°,30	0,3572	4,595		
551)						24	110,3
642	1,336	0,5754	35°,13	0,3743	4,114	48	197,5
731)						24	93,1
(	1,302	0,5904	36°,18	0,3840	3,881		
553)						48	186,3
800	1,250	0,6150	37°,95	0,4000	3,552	6	21,3

Facteurs de diffusion atomique

hkℓ	$\sin\frac{\theta}{\lambda}$	S^{--}	$A\ell^{3+}$	$\frac{Cu^{+}+3A\ell^{3+}}{4}$	$\frac{Cu^{+}+A\ell^{3+}}{2}$	$\frac{Cu^{+}+5A\ell^{+++}}{6}$	$\frac{Ag^{+}+A\ell^{+++}}{2}$	$\frac{Ag^{+}+3A\ell^{+++}}{4}$	Li^{+}	$\frac{Li^{+}+3A\ell^{+++}}{4}$	$\frac{Li^{+}+A\ell^{+++}}{2}$
111	0,0866	14,6	9,8	13,7	17,6	12,6	26,2	17,9	1,97	7,8	5,9
220	0,1414	12,8	9,4	12,9	16,3	11,7	24,4	16,9	1,89	7,5	5,7
311	0,1659	11,9	9,2	12,5	15,7	11,4	23,6	16,4	1,86	7,36	5,5
222	0,1733	11,7	9,1	12,3	15,4	11,2	23,3	16,2	1,85	7,29	5,5
400	0,2001	10,7	8,9	11,9	14,8	10,9	22,4	15,7	1,80	7,12	5,4
331	0,2180	10,4	8,7	11,7	14,4	10,6	21,8	15,3	1,75	6,96	5,3
422	0,2450	9,9	8,4	11,1	13,8	10,2	21,0	14,7	1,66	6,71	5,0
333 511	0,2797	9,6	8,2	10,8	13,4	9,9	20,5	14,3	1,62	6,56	4,9
440	0,2828	9,2	8,0	10,5	12,9	9,6	19,8	13,9	1,55	6,59	4,8
531	0,2959	9,0	7,9	10,2	12,6	9,5	19,4	13,6	1,51	6,30	4,7
442	0,2999	8,9	7,8	10,1	12,5	9,4	19,2	13,5	1,50	6,20	4,7
620	0,3162	8,73	7,62	9,9	12,2	9,1	18,8	13,2	1,47	6,08	4,55
533	0,3279	8,61	7,48	9,7	12,0	9,0	18,4	13,0	1,44	5,97	4,46
622	0,3315	8,57	7,43	9,7	11,9	8,9	18,4	12,9	1,44	5,93	4,44
444	0,3465	8,41	7,26	9,45	11,63	8,7	17,9	12,6	1,41	5,80	4,34
711 551	0,3572	8,30	7,14	9,28	11,42	8,6	17,6	12,3	1,39	5,70	4,27
642	0,3743	8,12	6,95	9,04	11,12	8,4	17,1	12,0	1,35	5,55	4,15
731 553	0,3840	8,02	6,83	8,96	10,91	8,2	16,9	11,8	1,33	5,46	4,08
800	0,4000	7,85	6,65	8,64	10,02	8,0	16,4	11,5	1,30	5,31	3,98

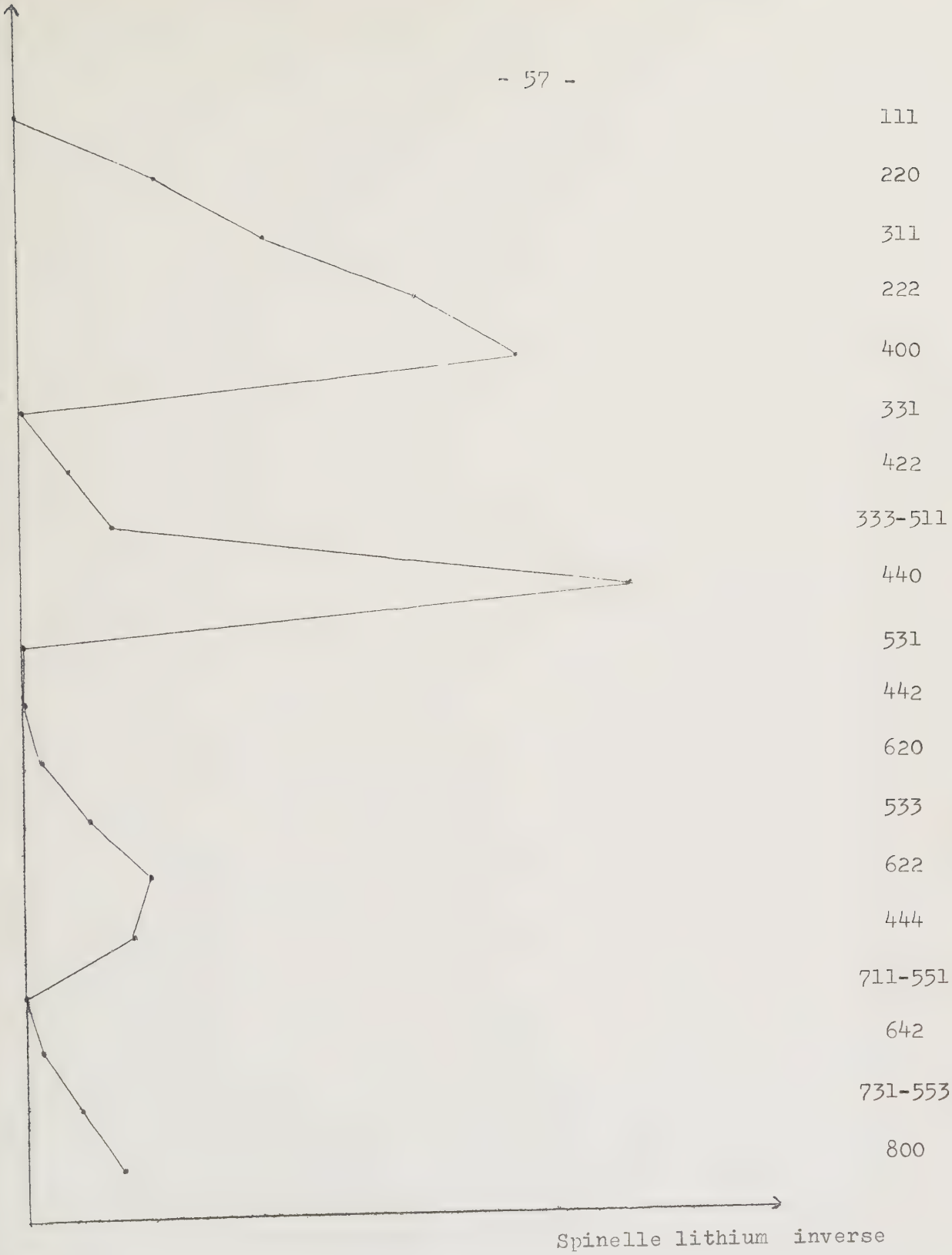


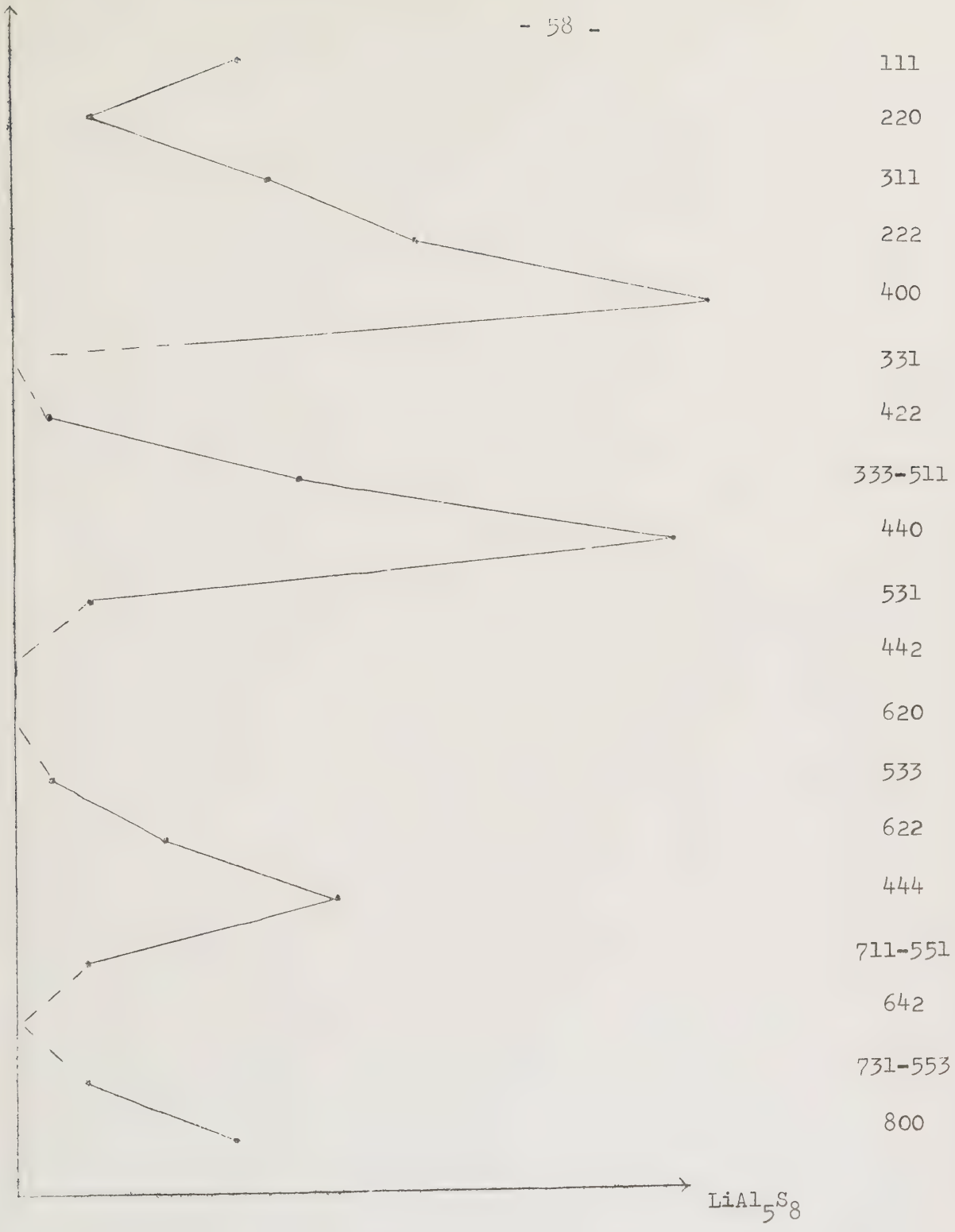
111
220
311
222
400
331
422
333-511
440
531
442
620
533
622
444
711-551
642 642
731-553
800

$LiAl_5S_8$ Directe

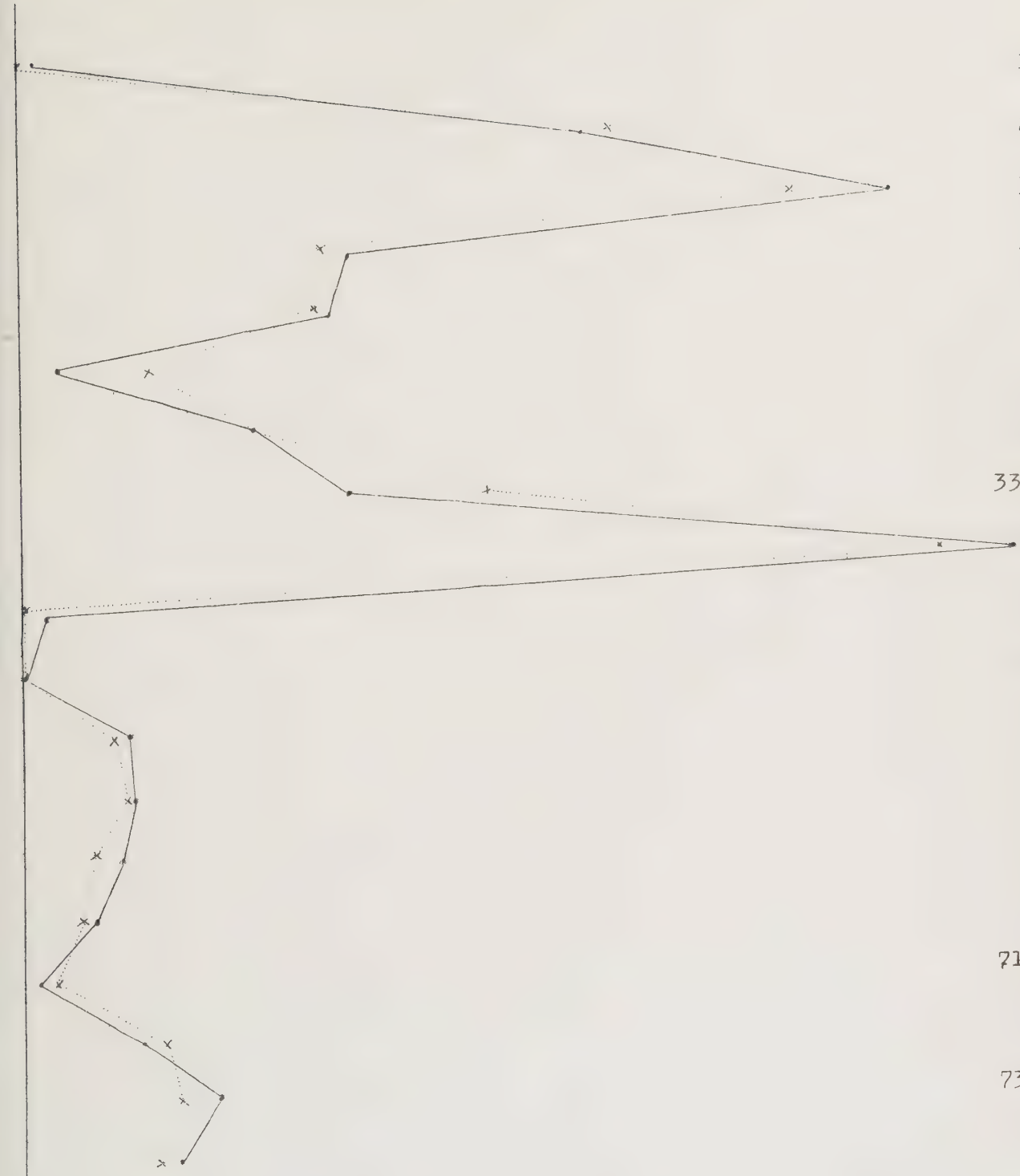
$u = 0,375$ —

$u = 0,385$ ····


111
220
311
222
400
331
422
333-511
440
531
442
620
533
622
444
711-551
642
731-553
800
Spinelle lithium inverse

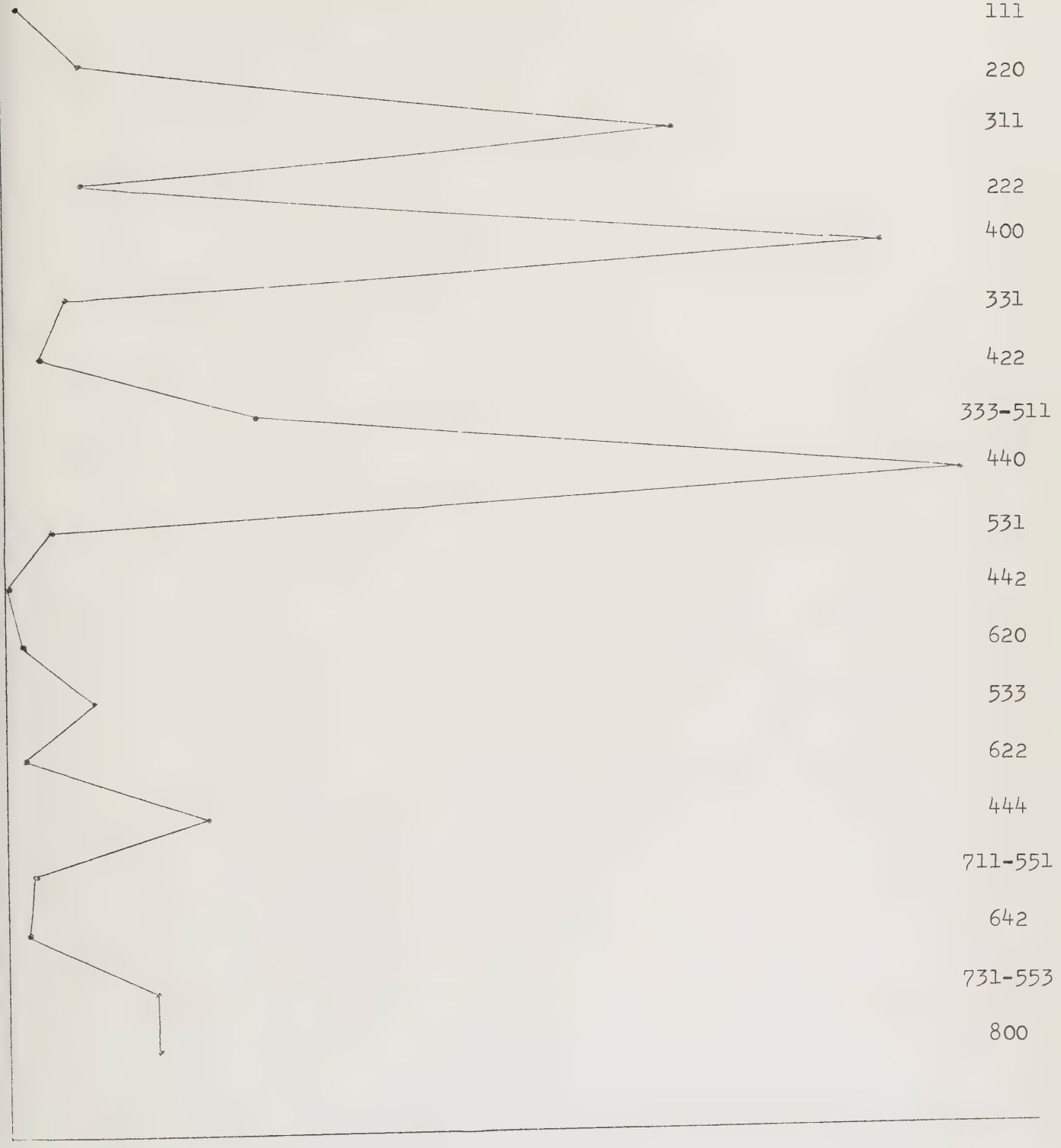


Intensités mesurées

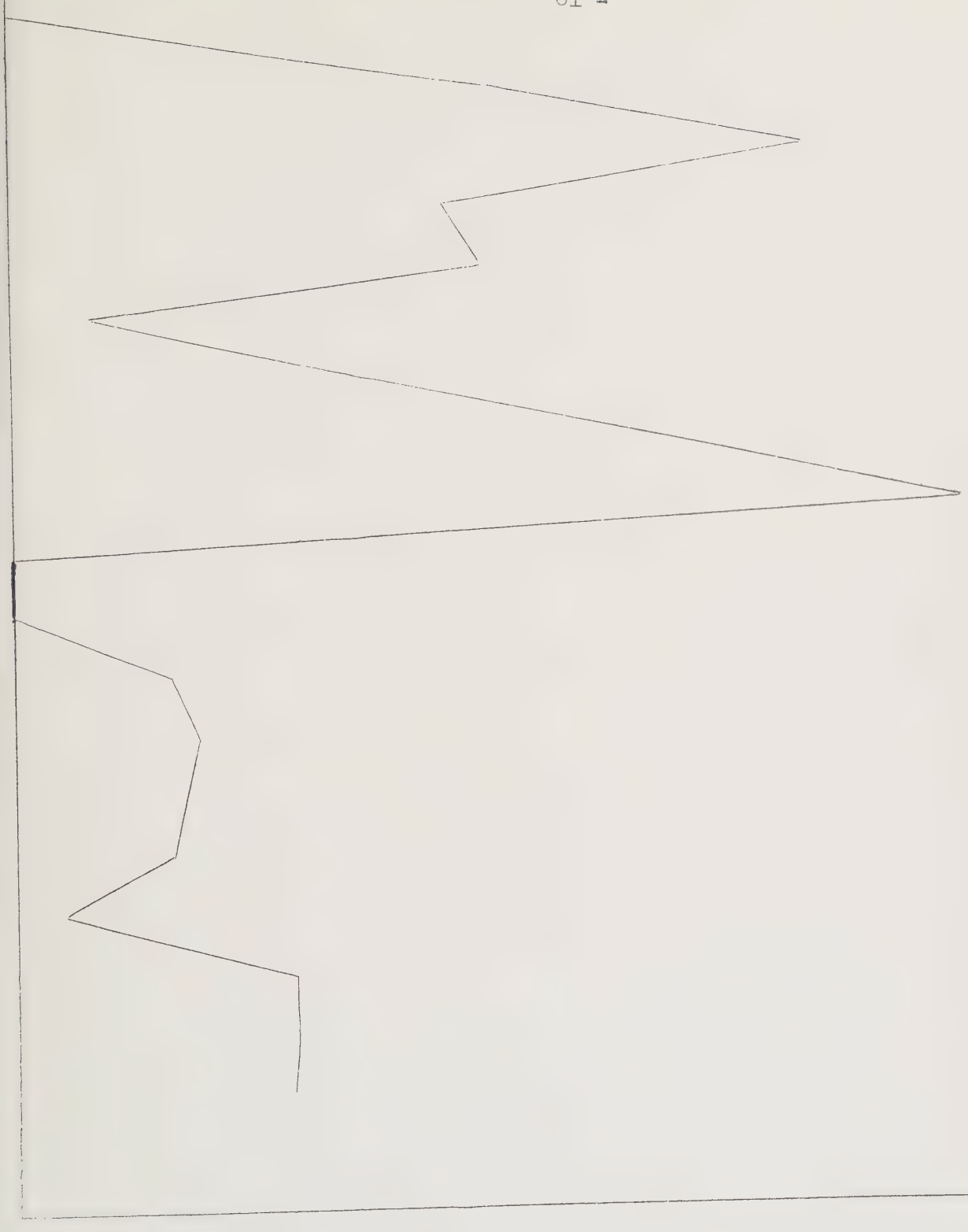


Spinelle d'Ag normal

$u = 0{,}375 -$
$u\ 0{,}385 \cdots$

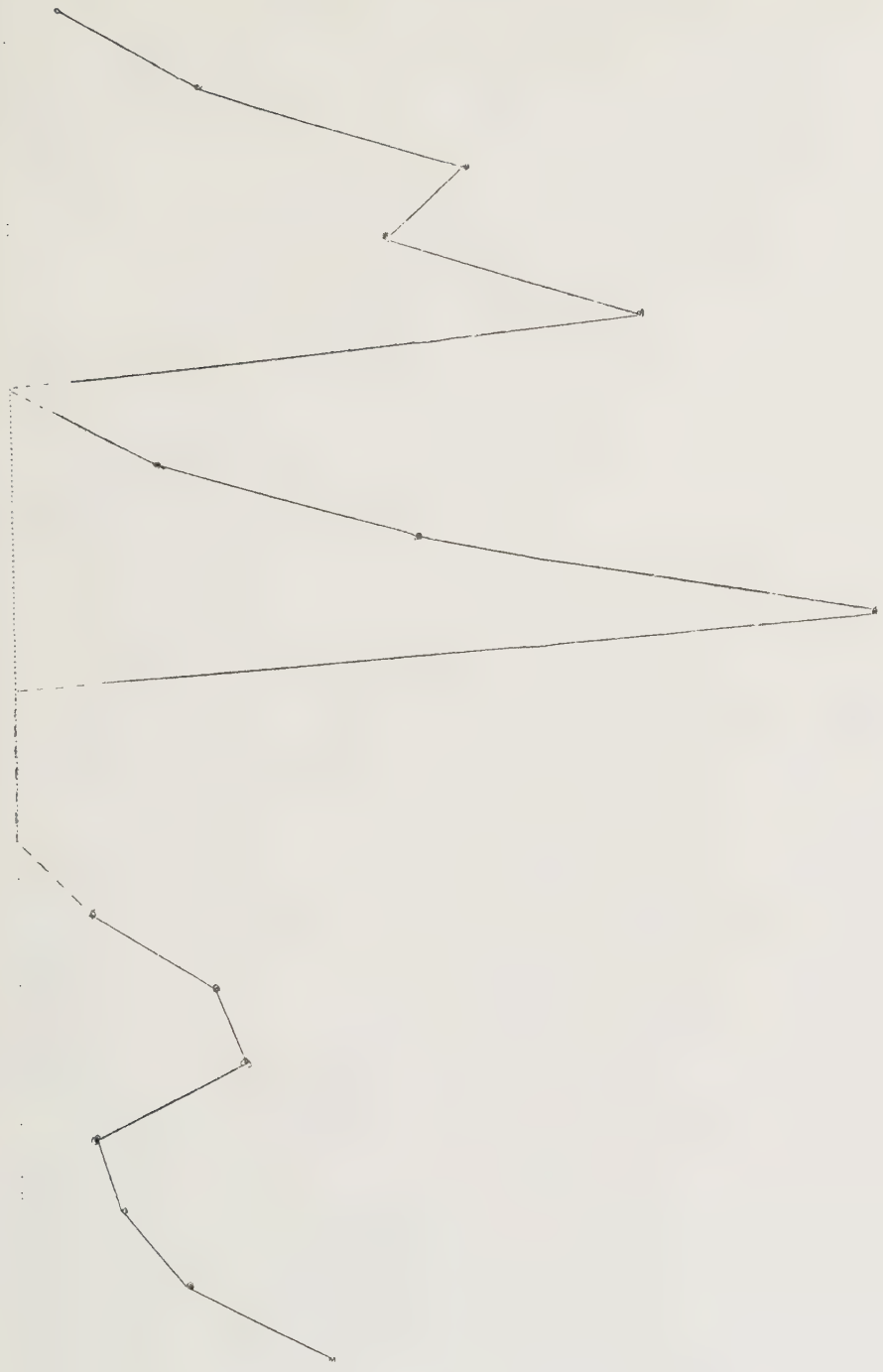


Spinelle d'Ag inverse



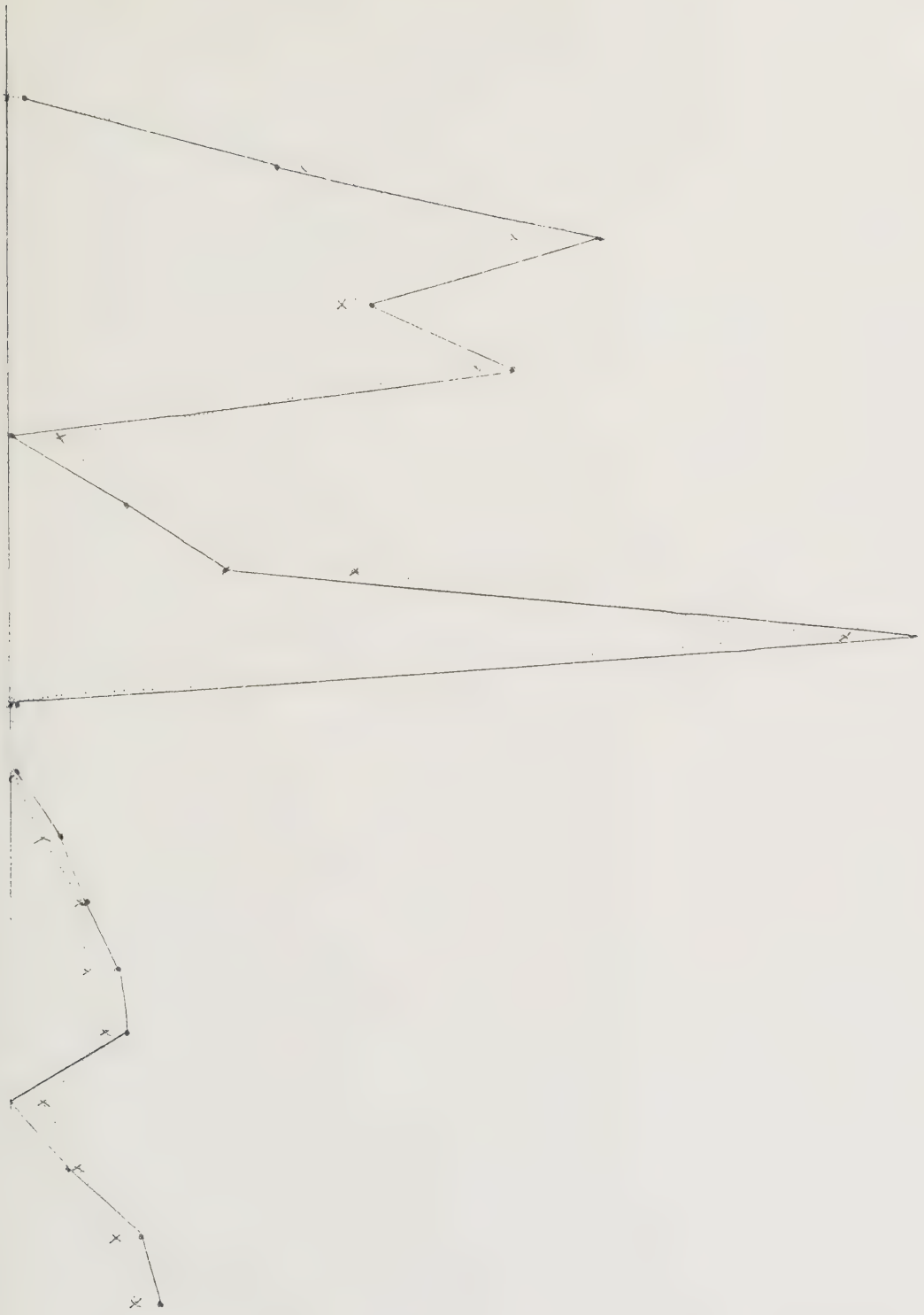
Spinelle $AgAl_5S_8$

Intensités ~~brutes~~ mesurées



111
220
311
222
400
331
422
333-511
440
531
442
620
533
622
444
711-551
642
731-553
800

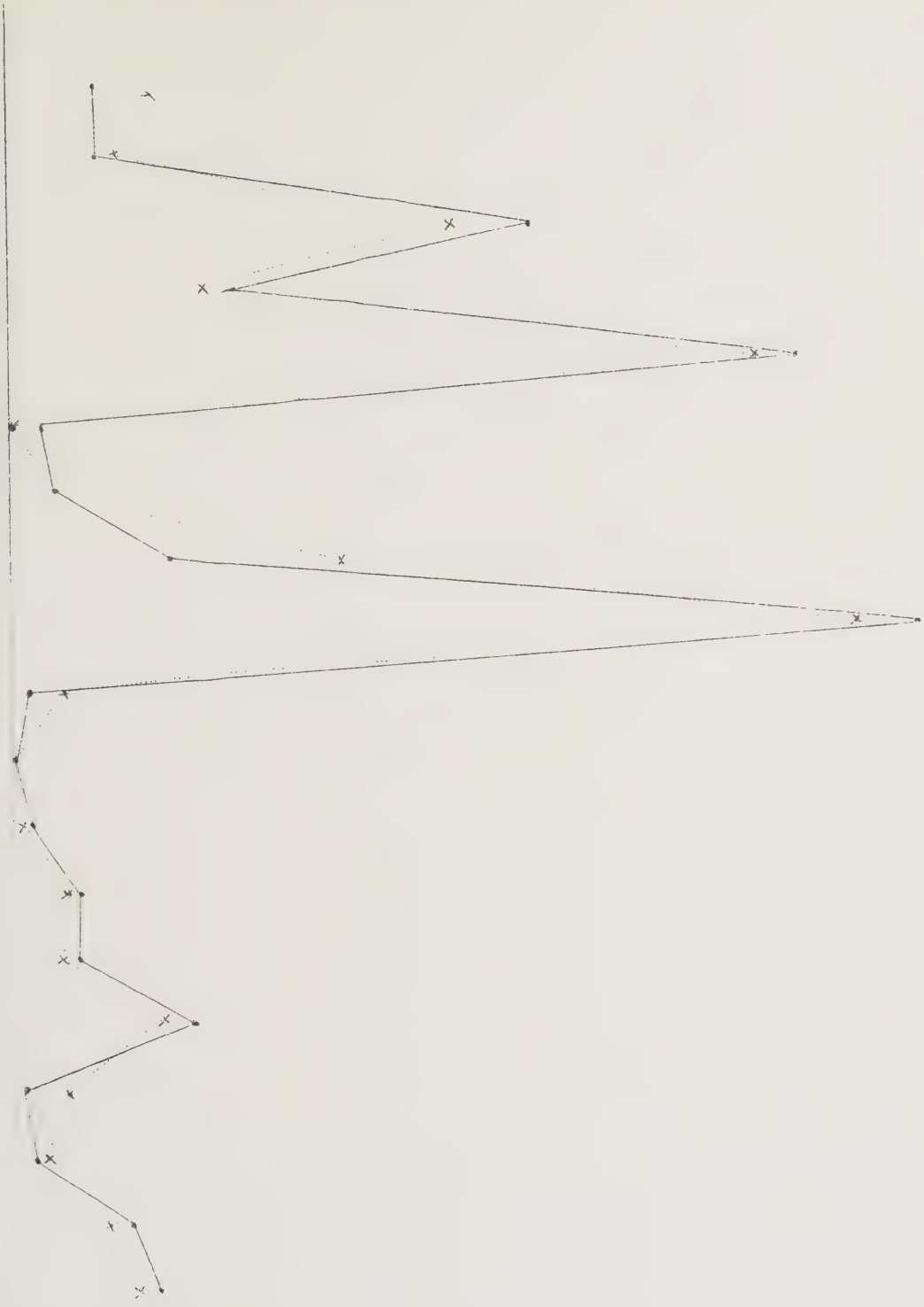
Cu Al 538
Intensités mesurées



111
220
311
222
400
331
422
333-511
440
531
442
620
533
622
444
711-551
642
731-553
800

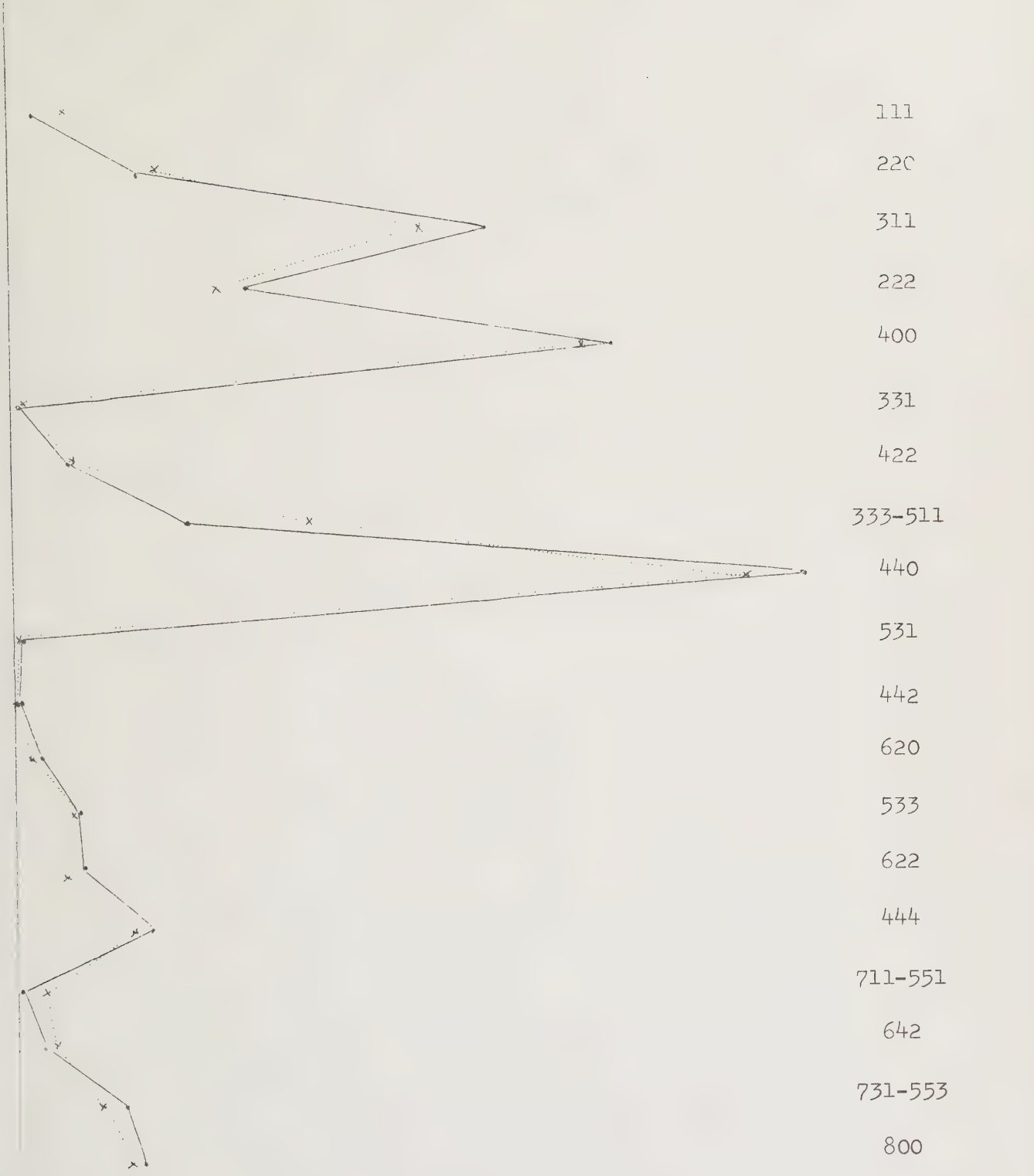
$CuAl_5S_8$ u — 0,375
..... 0,385

Spinelle direct



$CuAl_5S_8$ inverse

— u = 0,375 ---- = 0,385



Spinelle désordonné — 0,375
0,385

BIBLIOGRAPHIE

-:-

(1) - J. FLAHAUT
Annales de Chimie (12) - 7 - 632 - 1952

(2) - H. HAHN et G. FRANK
Z. anorg. Chem. 278 - 333 - 1955

(3) - H. HAHN et G. FRANK
Z. anorg. Chem. 271 - 153 - 1953

(4) - H. HAHN et G. FRANK
Z. anorg. Chem. 269 - 227 - 1952

(5) - J. FLAHAUT et Mme M. PATRIE
C.R. 247 - 1866 - 1958
Bull. Soc. Chim. -sous presse

(6) - W. RUDORFF et K. STEGEMANN
Z. anorg. Chem. 251 - 376 - 1943

(7) - H. HAHN et C. de LORENT
Z. anorg. Chem. 290 - 68 - 1957

(8) - HOPPE
17è Congrès International de Chimie Pure et appliquée
Munich 1959.

(9) - KORDES
Z. Kristal. 91 - 193 - 1935

(10)- A. HOFFMANN
Die Naturwiss - 26 - 431 - 1938
P. Braun - Nature 170 - 1123 - 1952
R. Collongues et G. Chaudron - C.R. 231 - 143 - 1950

(11)- BERTAUT et DURIF
C.R. 230 - 213 - 1950

(12)- M. HUBER

C.R. 244 - 2524 - 1957

(13)- MONSELIRE et SCACCABAROZZI

Gaz. Chimica Ital. 67 - 511 - 1937

(14)- H. HAHN et W. KLINGLER

Z. anorg. Chem. 260 - 97 - 1949

(15)- H. HAHN et W. KLINGLER

Z. anorg. Chem. 263 - 177 - 1950

(16)- H. HAHN et B. HARDER

Z. anorg. Chem. 283 - 257 - 1956

(17)- H. HAHN, C. de LORENT et B. HARDER

Z. anorg. Chem. 283 - 138 - 1956

(18)- L. PASSERINI et BACCAREDA

Rend. Accad. Lincei 14 - 38 - 1931

(19)- G. NATTA et L. PASSERINI

Rend. Accad. Lincei 14 - 33 - 1931

(20)- H. HAHN

Z. anorg. Chem. 264 - 186 - 1951

(21)- BUERGER et ROBINSON

Proc. Natl. Acad. Sci. URSS - 41 - 199 - 1955

(22)- G. NATTA et L. PASSERINI

Atti. Accad. Lincei - 14 - 38 - 1931

(23)- G. MONSELISE

Gazz. Chim. Ital. 68 - 600 - 1938

(24)- BOON

Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 63 - 32 - 1944

(25)- GLEMSER et FILCEK

Z. anorg. Chem. 279 - 321 - 1955

(26)- BOON

Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 63 - 69 - 1944

(27)- GRAHAM

Am. Mineral. 36 - 436 - 1951

(28)- E. ATTAL

Thèse Doctorat Pharmacie - Paris

(29)- Mme M. PATRIE

Thèse Doctorat Pharmacie - Paris

(30)- Melle M. GUITTARD

Thèse Doctorat Pharmacie - Paris - 195

-:-